
WIDENER LIBRARY
HX GYTW W

Fortschritte

der

Theerfarbenfabrikation

und verwandter Industriezweige.

An der Hand der

systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen

Deutschen Reichs-Patente

dargestellt

von

Dr. P. Friedlaender,

a. o. Professor an der technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B.

Zweiter Theil

1887—1890.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1891.

Druck von H. S. Hermann in Berlin.

VORWORT.

Die vorliegende Sammlung chemischer Patente bildet die Fortsetzung der 1888 herausgegebenen und umfasst diejenigen Patente oder Patentanmeldungen, welche bis zum 1. October 1890 veröffentlicht oder im Patentamt aufgelegt wurden. Ich habe diesmal im Gegensatz zu der früher befolgten Anordnung davon Abstand genommen, auch die während des Drucks erscheinenden Anmeldungen aufzunehmen, obwohl die Zahl der letzteren gerade in der ersten Hälfte des Jahres 1891 eine ungewöhnlich grosse war. Maassgebend hierfür waren nicht nur Bedenken patentrechtlicher Natur, sondern namentlich auch der Wunsch, etwas chronologisch Einheitlicheres zu geben, als es in der ersten Ausgabe möglich war.

Diejenigen Patente, welche früher nur im Auszuge wiedergegeben werden konnten, sowie die daselbst veröffentlichten Patentanmeldungen sind, soweit letztere ertheilt wurden, in extenso nachgetragen.

Hinsichtlich der Eintheilung des Stoffes ist die früher eingehaltene möglichst beibehalten. Am Eingang eines jeden Abschnitts sind diesmal die Veränderungen in der Patentliste vermerkt, welche durch einen Nachtrag S. 561 bis zum 1. August 1891 fortgeführt werden konnten, sowie eine kurz zusammenfassende Uebersicht über Inhalt und Bedeutung der in die betreffende Gruppe gehörigen Patente gegeben. Eine ausführlichere Einleitung erschien nothwendig bei den Azofarbstoffen S. 229, wegen des grossen Zuwachses, den die Chemie der vorzugsweise hier verwandten Naphtalinderivate in der letzten Zeit erfahren hat.

Die kritischen Bemerkungen zu den einzelnen Patenten mussten naturgemäss häufig kürzer und farbloser ausfallen als in der ersten Ausgabe, wo ein mehrjähriges Inkraftbleiben vieler Verfahren ein sicheres und abschliessendes

Urtheil ermöglichte. Ich habe mich deshalb hierbei in vielen Fällen auf die Mittheilungen beschränkt, die mir von betheiligter Seite zugekommen sind und bin in dieser Hinsicht namentlich den Farbenfabriken: Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, Badische Anilin- und Sodafabrik, L. Cassella & Co., Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, J. R. Geigy & Co., Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Kalle & Co. u. A. zu Dank verpflichtet.

Herr Prof. C. Häussermann hatte auch diesmal die Freundlichkeit, die Besprechung einer Anzahl von Patenten zu übernehmen, über welche ich durch eigene Erfahrung kein Urtheil besass.

Karlsruhe, August 1891.

INHALTS-VERZEICHNISS.

Zwischenprodukte der Theerindustrie

vergl. B. I. S. 1.

Veränderungen der Patentliste:

D. R. P.	Erloschen:	
37932.	Juli 1888.	A. Wülfing. Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus Gemischen von Para- und Orthotoluidin. B. I. S. 16.
40424.	Mai 1889.	A. Wülfing. Verfahren zur Trennung des Paratoluidins aus seinen Mischungen mit Orthotoluidin und Anilin. B. I. S. 18.
21241.	Juni 1888.	Dr. W. Städel (Badische Anilin- und Soda-Fabrik). Neuerungen in der Darstellung der mono- und dialkylirten Abkömmlinge des Anilins und des Toluidins. B. I. S. 21.
	Uebertragen auf:	
39947.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Januar 1890.	Dr. L. Limpach. Verfahren zur Trennung des Rohxylidins in die für die Farbentechnik wichtigen Isomeren. B. I. S. 19.

Die Darstellungsmethoden der Rohprodukte und Ausgangsmaterialien für die Theerfarbenindustrie haben sich in den letzten Jahren kaum geändert, so dass die Skizze im ersten Bande S. 1—10 auch jetzt noch, abgesehen von unwesentlichen Details, als zutreffend angesehen werden kann.

Nach wie vor bildet der Steinkohlentheer der Leuchtgasfabriken das Ausgangsmaterial zur Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe und Phenole, und da das Prosperiren der Gasanstalten durch die Zunahme der elektrischen Beleuchtungsanlagen bisher in keiner Weise gestört worden ist, liegt kein Grund vor, sich nach anderen Quellen zur Beschaffung aromatischer Verbindungen umzusehen. Eine solche läge vielleicht eher in dem Leuchtgas selbst oder in dem Gas der sogenannten Destillationscokereien vor, welches bekanntlich ca. 90 % allen bei der Destillation der Steinkohle entstehenden Benzols in Gasform enthält und, falls es nur zu Heizzwecken verwandt wird, ohne Nachtheil und ver-

hältnissmässig einfach davon befreit werden kann, als in den Rückständen der amerikanischen oder kaukasischen Petroleumwerke.

Neue im Steinkohlentheer aufgefundene Produkte, von denen namentlich das Cumaron und Styrol wegen ihres Antheils an der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe von grosser theoretischer Bedeutung sind, haben eine industrielle Verwendung bis jetzt nicht gefunden. Die Methoden zur Isolirung der schon bekannten sind im Princip nicht verändert. Auch hinsichtlich der Darstellung der Nitrokohlenwasserstoffe der Aminbasen und Phenole ist nichts wesentlich neues zu bemerken. Für letztere hat sich in Folge der medicinischen Verwendung roher Kresolverbindungen (siehe Lysol, Sapocarbol, Creolin) ein weiteres Absatzgebiet eröffnet. Auch dürften durch das Verfahren der P. A., H 10265 die Phenole des Buchenholztheers, Guajacol, Brenzcatechin jetzt leichter zugänglich werden.

Zu den Ausgangsprodukten sind an dieser Stelle ihrer mannigfachen Verwendung wegen einige Derivate des m-Amidophenols gerechnet, vergl. D. R. P. 44792, 46869, 48151, 49060, während die verwandten Amidonaphtole etc. unter Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren behandelt werden.

Für die Darstellung von aromatischen Chlorderivaten, von Benzaldehyd und Benzoësäure, liegen keine neuen Patente vor, während für Zimmtsäure ein von Claisen entdecktes Verfahren in Vorschlag gebracht ist.

Die Anordnung nachstehender Patente ist folgende:

D. R. P. 51553.	F. Hlawathy. Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Petroleumrückständen etc.	
53792.	Chemische Fabriksaktiengesellschaft Hamburg. Gewinnung von Cumaron.	
43802.	Actiengesellschaft für Chemische Industrie in Rheinau Darstellung von Reten aus Harzöl mittelst Schwefel.	
47364.	Dr. Dehnst. Reinigung von Rohnaphtalin mit Schwefel.	
P. A. L. 5842.	Dr. M. Lange. Trennung von o- und p-Nitrotoluol durch Sulfuriren.	
D. R. P 46096.	Dr. R. Hirsch. Gewinnung von Salpetersäure aus der Abfallsäure der Nitrobenzolfabrikation etc.	
53307.	Dr. P. Riehm. Abscheidung und Reinigung von Phenol etc. mit Baryt.	
P. A. H. 10265.	Dr. F. v. Heyden Nachf. Isolirung von Guajacol und Kreosol mit Baryt.	
D. R. P. 44792.	Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.	Darstellung secundärer und tertiärer Amidophenole.
46869. 48151.	Badische Anilin- und Sodafabrik.	
49060.	Leonhardt & Co.	
53671.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Zimmtsäureäther aus Benzaldehyd, Essigäther und Natrium.	

No. 51553. FAUSTIN HLAWATHY in WIEN.

Verfahren zur Gewinnung von Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Naphthalin und Anthracen aus Petroleum, Petroleumrückständen, Steinkohlentheer, Schiefertheer, Schiefertheeröl, Braunkohlentheer, Braunkohlentheeröl, Paraffin, Vaselin.

Vom 11. December 1888 ab. *December 1890 erloschen.*

Ausgelegt d. 4. November 1889. — Ertheilt d. 26. Februar 1890.

Bei der Einwirkung von hoch erhitztem Wasserdampf oder Methyl- bezw. Aethylalkohol oder Essigsäuredämpfen, nachdem solche durch glühende Röhren geleitet sind, auf ein hoch erhitztes Gemisch von Petroleum, Petroleumrückständen, Steinkohlentheer, Steinkohlentheeröl, Schiefertheer, Schiefertheeröl, Braunkohlentheer, Braunkohlentheeröl oder Paraffin u. s. w. mit Kohlehydraten oder mit Cellulose jeglicher Art, wie z. B. Sägespähne, Torf, Lignit, Seegras, Moos etc., oder mit Lävulose, Lactose, Saccharaten oder Mannit etc., insbesondere bei Gegenwart von Aetzalkalien und Durchleiten der entstandenen Dämpfe durch rothglühende Röhren, die mit Kohle und Eisenspähnen (oder Contaktsubstanzen) gefüllt sind, bilden sich, wie Versuche ergeben haben, sehr reichliche Mengen von Benzol und dessen Homologen sowie Anthracen. Auf diese Beobachtung gründet sich die vorliegende Erfindung, welche an folgendem Beispiel erläutert werden mag.

Wasserdampf in einem Ueberhitzer weit über 400° erhitzt, wird in ein beliebig construirtes Gefäss geleitet, in dem 150 Theile Petroleumrückstände etc., vermischt mit 50 bis 60 Theilen Sägespähnen und 25 Theilen Aetzalkali, ebenfalls über 400° erhitzt werden. Das Gemisch von überhitztem Dampf und Petroleumdämpfen wird durch eiserne oder aus Thon, Porzellan oder Steingut hergestellte, mit Eisen und Kohle (oder Contaktsubstanzen) gefüllte Röhren, welche bis zur Rothglut erhitzt sind, geleitet und das Gemisch von Dämpfen durch einen Kühler condensirt.

Aus dem erhaltenen Destillat wird auf bekanntem Wege Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, Styrol, Anthracen etc. abgeschieden.

Will man die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen noch vergrössern, so müssen die nicht condensirbaren Gase, welche aus dem Kühler in sehr beträchtlicher Menge entweichen und grösstentheils aus Acetylen bestehen, entweder in den Behälter mit dem Gemisch von Petroleumtheer und Cellulose zurück oder aber (falls man aus denselben reines Benzol erhalten will) in einen Behälter geleitet werden, in welchem ein Gemenge von Eisenvitriol mit gelöschtem und gesiebtem Kalk und 1/4 Volumen der Masse an zerkleinertem Moos oder Sägespähnen etc. enthalten ist.

Nachdem die Gase durch diese Masse geleitet und gereinigt sind, leitet man sie langsam durch schwachglühende, mit Bimstein gefüllte Röhren und fängt im Kühler daraus gebildetes Benzol mit Spuren von Toluol auf.

Nach diesem Verfahren ist, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt, stets mit Bestimmtheit die doppelte Menge an Benzol und dessen Homologen zu erzielen, als nach jedem anderen bisher bekannten Verfahren.

Der Zweck des hoch erhitzten Wasserdampfs ist folgender:

1. Der hoch erhitzte Wasserdampf fördert zunächst die raschere Spaltung der Kohlenwasserstoffverbindungen von hohem Moleculargewichte (Petroleumtheer etc.) in solche von geringerem Moleculargewichte, wodurch die Körper der Paraffinreihe fast ganz verschwinden, indem auf der einen Seite kohlenstoffreichere, auf der anderen Seite weit wasserstoffreichere Körper aus ihnen entstehen, wobei der Kohlenstoff aus den Verbindungen nicht ausgeschieden wird, daher auch ein Verlust an Rohmaterial nicht stattfindet, wie es stets der Fall bei der Trockendestillation ist, und zwar darum, weil die

Kohlenwasserstoffmolecüle in direkte Berührung mit den glühenden Wänden des Destillationsgefässes gelangen, hierdurch zu stark erhitzt dissociiren und somit Kohlenstoff sich abscheidet, so dass aus diesem Grunde wasserstoffreichere Verbindungen entstehen. Dies ist der Hauptfehler der Trockendestillation, welcher eine nur gegeringe Ausbeute an Benzol und Homologen zur Folge hat.

Der zweite Vortheil bei der Anwendung des hoch erhitzten Wasserdampfes ist die Verhinderung der übermässigen Zersetzung sowohl im Behälter selbst als auch in den glühenden Röhren, indem der Wasserdampf den Kohlenwasserstoffen gleichsam als Schutzmantel gegen übermässige Hitze dient und zugleich raschere Fortschaffung der Kohlenwasserstoffdämpfe aus dem Behälter und aus den glühenden Röhren bewirkt; bei vorliegendem Verfahren bildet sich kein Naphtalin, während ohne Wasserdampf stets Naphtalin auf Kosten des Benzols und dessen Homologen gebildet wird.

Auf die angegebene Weise kann man bei fortgesetzter Leitung der aus dem Kühler entweichenden Gase in das erhitzte Gefäss, worin Petroleumtheer etc. mit Cellulose enthalten ist, den ganzen Petroleumtheer oder Steinkohlentheer etc. in aromatische Verbindungen nach und nach überführen, und zwar am praktischsten, wenn man den Petroleum- bezw. Steinkohlentheer etc. vermischt mit Aetzkali und Cellulose in fein vertheiltem Zustande in ein glühendes Gefäss successive durch Zerstäuber hineinpresst, während gleichzeitig aus dem Dampfentwickler durch lebhaft glühende, mit Bimstein gefüllte Röhren der höchst erhitzte Dampf in dasselbe Gefäss strömt, auf das Gemisch von Petroleumtheer, Cellulose und Aetzalkali einwirkt und im Kühler aufgefangen wird.

Anstatt des Wasserdampfes kann mit noch grösserem Vortheil zu demselben Zwecke Methyl- bezw. Aethylalkohol oder Essig verwendet werden, und zwar darum, weil Alkohole und Essigsäure in hoch erhitztem Zustande bei weitem viel energischer als der Wasserdampf auf die Kohlenwasserstoffe wirken. Diese Verbindungen verursachen eine noch viel raschere Beförderung der verhältnissmässig trägeren Kohlenwasserstoffe aus dem glühenden Behälter, treten mit denselben in Verbindungen ein, welche bei weitem werthvoller sind als Alkohol und Petroleumtheer; dieselben vergrössern nämlich die Ausbeute an Benzol und dessen Homologen um 50 %.

Dagegen bildet sich bei der Anwendung von Essigsäure statt des erhitzten Wasserdampfes ausser Benzol und dessen Homologen ein kleiner Procentsatz an Phenolen.

So gestaltet sich denn die Darstellung von Benzol und dessen Homologen durch Einleiten von überhitzten Methyl- oder Aethylalkoholdämpfen oder Essigsäuredämpfen in ein Gemisch von Petroleum, Petroleumrückständen, Steinkohlentheer, Steinkohlentheeröl, Braunkohlentheer, Braunkohlentheeröl, Schiefertheer, Schiefertheeröl, Paraffin etc. und Kohlenhydraten oder Cellulose jeglicher Art mit oder ohne Zusatz von Aetzalkalien und Durchleiten der dabei entwickelten Dämpfe durch rothglühende, mit Eisenspähnen und Kohle (oder anderen Contaktsubstanzen) gefüllte Röhren (oder aber wie beim Verfahren I angeführt) etwa folgendermassen: Man presst den Petroleumrückstand etc. vermischt mit fein zertheilter Cellulose oder Lignit und Aetzalkali durch Zerstäuber allmälig in ein glühendes Gefäss, während gleichzeitig aus dem Dampfentwickler durch stark glühende, mit Bimstein gefüllte Röhren der höchst erhitzte Dampf von Alkohol oder Essig in das Gefäss strömt und auf das Gemisch von Cellulose und Theer in Gegenwart von Aetzalkali einwirkt. Die aus dem Gefäss entweichenden Dämpfe werden im Kühler aufgefangen und auf bekannte Weise daraus Benzol, Toluol, Xylol, Styrol etc. nebst Anthracen ausgeschieden. Die etwaigen noch nicht condensirten Gase werden durch ein Gemisch von Eisenvitriol, gebranntem Kalk und Moos in zerkleinertem Zustande und durch schwachglühende, mit Bimstein oder Eisen und Kohle gefüllte Röhren langsam geleitet, worauf sie schliesslich im Condensator als Benzol gewonnen werden können.

Der Kostenpunkt von Alkohol oder Essig kann in Anbetracht der verhältnissmässig sehr reichlichen Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen der technisch - industriellen Verwendbarkeit des Verfahrens keinesfalls hinderlich sein, da die Kosten des Alkohols bezw. der Essigsäure durch hohe Ausbeute an Benzol und Homologen drei-

mal gedeckt werden, zumal da man höchstens 10 % Alkohol und 5 % Essigsäure hierzu nöthig hat.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Benzol und dessen Homologen sowie Naphtalin und Anthracen, bestehend in dem Einleiten von überhitztem Wasserdampf in ein auf etwa 400° C. erhitztes Gemisch von Petroleumrückständen (oder Steinkohlentheer etc.) mit cellulosehaltigen Substanzen, wie Sägespänen, Seegras, Stroh, unter Zusatz von ätzenden Alkalien.
2. Bei dem durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren der Ersatz des überhitzten Wasserdampfes durch die Dämpfe von Methyl- bezw. Aethylalkohol oder Essigsäure.

Fr. P. 203725.

Die diesem Patent zu Grunde liegenden Beobachtungen chemischer Natur bieten, soweit sie der zwischen überhitzten Kohlenwasserstoffen etc. bei Gegenwart von Contaktsubstanzen stattfindenden Condensation entsprechen, nichts Ueberraschendes; der Schwerpunkt der Erfindung ist daher ausschliesslich in der Construction und Anordnung der Apparate zu suchen, über welche jedoch allzudürftige resp. zu allgemein gehaltene Angaben gemacht werden, als dass sich auf Grund der Patentschrift ein Urtheil über die Durchführbarkeit des Verfahrens gewinnen lässt.

Nach den Erfahrungen jedoch, welche über ähnliche Arbeitsweisen vorliegen, darf man wohl annehmen, dass der Betrieb mit sehr erheblichen Schwierigkeiten und Unkosten verknüpft sein würde und hat denn auch in der That das Patent nach zweijährigem Bestehen trotz der ihm eigenthümlichen „doppelten Benzolausbeute" den Marktpreis des letzteren nicht im Geringsten beeinflusst. C. H.

No. 53792. Kl. 12. CHEMISCHE FABRIKS-ACTIENGESELLSCHAFT in HAMBURG.

Verfahren zur Darstellung von Cumaron und seinem Polymeren dem Paracumaron

Vom 19. Januar 1890.

Ausgelegt d. 16. Mai 1890. — Ertheilt d. 27. August 1890.

Das Cumaron ein Körper von der Zusammensetzung C_8H_6O ist in dem Schwerbenzol (Solvent-Naphta) und zwar vorzugsweise in den zwischen 160—180° siedenden Antheilen desselben vorhanden und findet sich in diesen vermischt mit gewissen methylirten Benzolen besonders den Cumolen. Zur Abscheidung des Cumarons genügt es, das genannte Rohmaterial zunächst gut zu fractioniren und daraus eine bei 165—175° siedende Fraction abzuscheiden, in welcher die vorhandene Menge Cumaron mittelst Bromtitrirung oder auf andere bekannte Weise bestimmt wird. Man löst dann in dieser Fraction soviel Pikrinsäure warm auf, wie zur Bildung von Cumaronpikrat genügt, lässt erkalten und trennt die ausgeschiedenen Krystalle, welche das Cumaronpikrat sind und nach der Formel

$$C_8H_6O - C_6H_3(NO_2)_3O$$

zusammengesetzt sind, auf irgend eine Weise von der Mutterlauge. Man trocknet sie und zerlegt sie in einem passenden Destillationsgefäss durch Einleiten von Wasserdampf für sich oder unter Zusatz von verd. Alkalien, Ammoniak etc. Hierbei geht Cumaron über, während Pikrinsäure bezw. das dem angewandten Alkali entsprechende Salz derselben zu erneutem Gebrauch zurückbleibt.

Das Cumaron dient zur synthetischen Darstellung von Chrysen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen (s. Ber. XXIII. 84) sowie zur Gewinnung einer schellackartigen Substanz, des Paracumarons, von gleicher Zusammensetzung wie das Cumaron, welches letztere auf Zusatz von concentrirten Mineralsäuren in das Paracumaron umgewandelt wird. Dieses dient für sich oder in seinen Auflösungen zu wasserdichtem Ueberzug von Holz, Papier etc.

Zur Gewinnung des Paracumarons bedarf es nicht erst der Reindarstellung des Cumarons aus dem Pikrat, sondern es genügt, die cumaronhaltige Schwerbenzolfraction von etwa 160—180° siedend mit 10 % oder mehr concentrirter Schwefelsäure (oder einer anderen

Mineralsäure, wie Salzsäure etc.) tüchtig durchzuschütteln. Die nach kurzer Ruhe über der Säure sich absetzende Flüssigkeit wird durch Waschen mit Wasser und Alkali entsäuert und dann abdestillirt. Was zurückbleibt ist das Paracumaron, das man in Form eines mehr oder weniger gefärbten durchscheinenden Harzes von muschligem Bruch erhält.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Abscheidung des Cumarons aus den Steinkohlentheerölen durch Bindung desselben an Pikrinsäure und Zerlegung der erhaltenen Pikrinsäureverbindung mittelst Wasserdampfes mit oder ohne Zusatz von Alkalien oder Ammoniak.
2. Verfahren zur Gewinnung von Paracumaron bezw. Auflösungen desselben aus den Steinkohlentheerölen durch Schütteln derselben mit concentrirten Mineralsäuren.

Fr. P. 203391.

Diese Methode ist wesentlich einfacher und rascher zum Ziele führend als die ursprünglich von Krämer und Spilker (Ber. XXIII. 78.) angegebene. Ueber die Mengenverhältnisse, in welchen das Cumaron im Steinkohlentheeröl enthalten ist, liegen bis jetzt keine näheren Angaben vor; aus dem gewöhnlichen englischen 50procentigen Handelsbenzol lässt sich jedoch nur ein minimaler Procentsatz abscheiden (s. auch Chemiker-Zeitung 1890. 793).

Ob die Vermuthung der genannten Autoren, dass das Paracumaron einer Verwendung in der Firnissindustrie fähig ist, sich rechtfertigen wird oder ob es sich im Lauf der Zeit ein anderes Absatzgebiet zu erringen vermag, bleibt vorläufig dahingestellt. C. H.

No. 43802. Kl. 12. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN RHEINAU (BADEN).

Verfahren zur Darstellung von Reten aus Harzöl mittelst Schwefel.

Vom 15. September 1887 ab.

Ausgelegt d. 23. Januar 1887. — Ertheilt den 16. Mai 1888.

Gegenstand des Patentes ist ein Verfahren, durch welches Reten $C_{18}H_{18}$ aus Harzöl gewonnen wird. Harzöl, das Product der trockenen Destillation von Kolophonium, wird mit der erforderlichen Menge Schwefel (ungefähr ein Drittel des Gewichtes des Harzöles) in einem eisernen Gefässe zweckmässig mit Rückflusskühler erhitzt, und zwar so lange, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung vorüber ist.

Aus den Rückständen wird das Reten entweder durch Destillation oder Extraction mit Alkohol, Benzin, Petroläther oder anderen zweckentsprechenden Lösungsmitteln gewonnen.

Das so gewonnene Rohreten wird schliesslich durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Bildung des Reten $C_{18}H_{18}$ aus dem Harzöl bezw. dessen Bestandtheil, dem Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$, welches mit dem Harzöl im wesentlichen gleiche Eigenschaften hat, geht unter Wasserstoffabspaltung durch Vermittelung des Schwefels vor sich.

Das Reten nebst seinen Derivaten findet in ähnlicher Weise Verwendung, wie Anthracen, Phenanthren und verwandte Verbindungen.

Patent-Anspruch.

Ein Verfahren zur Darstellung von Reten $C_{18}H_{18}$ aus Harzöl in der Weise, dass Harzöl mit Schwefel in einem Gefäss so lange erhitzt wird, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist, worauf aus den Rückständen durch Destillation oder Extraction mit geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol, Benzin, Petroläther etc., das rohe Reten gewonnen wird, welches man noch durch Umkrystallisiren reinigt.

Bisher technisch nicht ausgeführt.

No. 47364. Kl. 12. Dr. DEHNST in KÖLN-NIPPES.

(Uebertragen auf Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Verfahren zur Reinigung von Roh-Naphtalin.

Vom 3. October 1888 ab.

Aufgelegt d. 17. December 1888. — Ertheilt d. 3. April 1889.

Die Verunreinigungen des Roh-Naphtalins, welche nur wenige Procente desselben ausmachen, gleichwohl dasselbe aber zur Darstellung von chemischen Präparaten, wie Naphtol, Naphtylamin, unbrauchbar machen, gehen durch Behandlung mit Schwefel in der Siedehitze unter Schwefelwasserstoffentwicklung in hochsiedende Körper über und lassen sich infolge des hohen Siedepunktes leicht durch Destillation vom unveränderten Naphtalin, welches unter diesen Umständen unverändert bleibt, trennen.

Je nach der Reinheit des Roh-Naphtalins schwankt die anzuwendende Menge Schwefel zwischen 1/2 bis 2% vom Gewicht des zu reinigenden Naphtalins.

Während bisher zur Reinigung von Roh-Naphtalin eine Destillation über Schwefelsäure und Braunstein oder Schwefelsäure allein mit folgender Destillation über Natronhydrat angewendet wurde, wobei enorme Mengen schwefliger Säure sich entwickelten und die Gesundheit der Arbeiter auf das Bedenklichste in Frage stellten, wobei ferner ein Verlust bis zu 25% des angewendeten Naphtalins fast unvermeidlich war, tritt bei der Destillation von Roh-Naphtalin über Schwefel nur eine kleine, der geringen angewendeten Schwefelmenge entsprechende Menge Schwefelwasserstoff auf, welche leicht durch Absorption über Kalkmilch oder Natron unschädlich gemacht wird.

Es bietet das neue Verfahren dem alten gegenüber also folgende Vortheile:

1. grösseren Schutz der Gesundheit der Arbeiter;
2. grössere Billigkeit durch geringere und billigere Rohmaterialien;
3. grössere Ausbeute an absolut reinem Endproduct.

Beispiel: 1000 kg Roh-Naphtalin werden in einem Destillationskessel geschmolzen, auf etwa 120 bis 125° C. erhitzt und nun 5 kg Stangenschwefel oder Schwefelblüthen zugegeben. Der Schwefel löst sich leicht und bei etwa 170° C. beginnt Schwefelwasserstoffentwickelung. Es wird schnell destillirt und das Destillat so lange aufgefangen, bis es gelb gefärbt übergeht, was aber nur bei den letzten 5 pCt. der Fall ist.

Diese letzte Fraction wird für sich gesammelt, um zur folgenden Operation zugegeben zu werden.

Die Hauptfraction kann einer zweiten Destillation über Natronhydrat in der Menge von 1/2 bis 1 pCt. unterworfen werden, und stellt dann schneeweisses, zur Darstellung von Naphtol und Naphtylamin vorzüglich geeignetes Handels-Naphtalin dar.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reinigung von Roh-Naphtalin durch Erhitzen mit 1/2 bis 2 pCt. Schwefel auf 170 bis 170° und nachfolgende schnelle Destillation.

Naphtalin löst schon bei 100° mässige Mengen von Schwefel auf, welche beim Abdestilliren des Lösungsmittels unverändert zurückbleiben. Auch durch Steigerung des Schwefelzusatzes wird das Naphtalin nicht angegriffen, so dass von diesem Gesichtspunkt aus kein Bedenken gegen die Anwendung dieses Elements als Reinigungsmittel besteht.

Dagegen verhalten sich einzelne der das Naphtalin verunreinigenden Begleiter nicht in dem in der Patentschrift angegebenen Sinne und kann z. B. Phenol, Anilin etc. theilweise ohne Veränderung über Schwefel abdestillirt werden. Es ist deshalb nicht ersichtlich, wie auf dem angegebenen Wege ein absolut reines Produkt erzielt werden soll und entspricht auch in der That das nach dem patentirten Verfahren gereinigte Naphtalin durchaus nicht den Anforderungen, welche heute an das Verhalten dieses Körpers gegen concentrirte Schwefelsäure gestellt werden.

Die fernere Angabe des Erfinders, dass bei der gewöhnlichen Reinigungsweise bis 25 pCt. von effektiv in Arbeit genommenem Naphtalin verloren gehen, ist jedenfalls nur unter ganz besonders ungünstigen äusseren Verhältnissen, wie Mangel an Aufsicht etc., zutreffend.

C. H.

PATENTANMELDUNG L. 5842. Kl. 22. Dr. MARTIN LANGE in AMERSFOORT (HOLLAND).

Verfahren zur Gewinnung von p-Nitrotoluol neben o-Nitrotoluolsulfosäure aus Gemengen von o- und p-Nitrotoluol.

Vom 16. Januar 1890. — Ausgelegt d. 19. Mai 1890.

Das Verfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Nitrotoluole gegen Sulfurirungsmittel. Versuche haben ergeben, dass beim Sulfuriren von Gemengen von Ortho- und Paratoluol, wie solche z. B. im Rohnitrotoluol vorliegen, zunächst nur das Orthonitrotoluol sulfurirt wird, während das Paranitrotoluol unangegriffen bleibt.

Man lässt in das Gemenge der Nitrotoluole, unter Einhaltung einer Temperatur bis 100°, rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin einfliessen solange, bis beim Behandeln einer Probe mit Wasser sich ausschliesslich festes Paranitrotoluol ausscheidet. Es genügt hierbei die Anwendung von soviel Anhydrid oder Chlorhydrin, als für das vorhandene Orthonitrotoluol berechnet werden kann. Das Produkt wird dann in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Paranitrotoluol getrennt und die in Lösung bleibende Sulfosäure in bekannter Weise als Kalksalz erhalten.

Patentanspruch.

Verfahren zur Gewinnung von Paranitrotoluol neben Orthonitrotoluolsulfosäure aus Gemengen von Ortho- und Paranitrotoluol durch Behandeln derselben mit soviel rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäurechlorhydrin, dass im Wesentlichen nur Orthonitrotoluol sulfurirt wird, während Paranitrotoluol unangegriffen bleibt.

Beim Arbeiten nach diesem Verfahren bleibt allerdings ein grosser Theil des p-Nitrotoluols unangegriffen; doch ist die Trennung der beiden Isomeren nicht scharf.

Im Uebrigen ist der Werth des Patentes wesentlich davon abhängig, ob die erhaltene o-Nitrotoluolsulfosäure einer vortheilhaften Verwendung fähig ist. Der nahe liegende Gedanke, dieselbe zunächst durch Abspaltung der Sulfogruppe nach dem Armstrong'schen Verfahren auf o-Nitrotoluol und eventuell auf Tolidin zu verarbeiten, lässt sich in Folge der leicht zu weit gehenden Zersetzung, welche beim Einleiten von Wasserdampf in die freie Schwefelsäure haltende Sulfosäure stattfindet, nicht praktisch durchführen, und auch die andern dahin zielenden Methoden geben wenigstens vorläufig nur unbefriedigende Resultate. Da auch für die entsprechende o-Toluidinsulfosäure zur Zeit genügender Absatz fehlt, so bleibt die Frage nach der praktischen Bedeutung der vorliegenden Patentanmeldung einstweilen offen. C. H.

No. 46096. Kl. 12. Dr. ROBERT HIRSCH in BERLIN.

Verfahren zur Reinigung von Salpetersäure sowie zur Gewinnung derselben bezw. von Nitrobenzol aus den Abfallsäuren der Nitroglycerin bezw. Nitrobenzolfabrikation.

Vom 29. April 1888 ab.

Die technisch dargestellte Salpetersäure enthält regelmässig kleinere oder grössere Mengen (bis zu 2,5 %) salpetriger Säure.

Für gewisse Zwecke, wie Nitrirungen, ist letztere Säure direkt schädlich, in anderen Fällen ist sie lästig,

Es sind Versuche gemacht worden, technisch Salpetersäure darzustellen, welche frei von salpetriger Säure ist, und zu diesem Zwecke sind zwei Verfahren im Gebrauch. Nach dem ersten wird die Salpetersäure in grossen Glasballons im Sandbade bis zur vollständigen Entfärbung erhitzt, was immerhin 20—24 Stunden dauert und mit starken Verlusten an Salpetersäure, sowie nicht unbeträchtlichen Kosten für die Operation, Bruch des Glases etc. verbunden ist. Nach dem zweiten Verfahren wird die Salpetersäure in Thongefässen im Wasserbade erwärmt und gleichzeitig Luft durchgeleitet.

Auch dieses Verfahren ist langwierig und die danach erhaltene Säure enthält meist noch $^1/_2$ % HNO_3.

Das folgende Verfahren gestattet Salpetersäure continuirlich schnell und ohne Verluste von salpetriger Säure und Chlorverbindungen zu trennen. Eine Kühlschlange von Thon wird in heissem Wasser von etwa 80° erwärmt, und während von oben Salpetersäure einläuft, wird von unten Luft durchgeblasen. Die Schlange ist oben und unten mit hydraulischem Verschluss, sowie Oeffnungen für Zu- und Ableitung der Luft versehen. Die Stärke des Zulaufs und des Luftstroms wird so regulirt, dass die Salpetersäure unten mit der Temperatur 60° und in der gewünschten Reinheit abläuft. Dieselbe passirt eine zweite mit Wasser gekühlte Schlange und kann direkt auf Flaschen gezogen werden. Die austretende salpetrige Säure wird in bekannter Weise durch Schwefelsäure oder Kalkmilch absorbirt. Es ist zu bemerken, dass das specifische Gewicht der erhaltenen Salpetersäure um etwa 0,005 geringer ist, als das der angewendeten, daher rührend, dass salpetrige Säure das specifische Gewicht der Salpetersäure erhöht. Die erhaltene Säure ist bei genügender Länge der ersten Schlange, wenn beim Mischen keine hölzernen Rührer in Anwendung gekommen sind, absolut farblos. Eine Kühlschlange genügt für die Reinigung von mehreren Tausend Kilogramm Salpetersäure täglich.

Dasselbe Verfahren und derselbe Apparat kann angewendet werden, um die Abfallsäure der Nitrobenzol- und Nitroglycerinfabrikation von Nitroverbindungen und Salpetersäure zu befreien. In diesem Falle wird auf 150° erhitzte Luft oder Wasserdampf von unten durch die Schlange geblasen, während die Geschwindigkeit des Einlaufs der Säure so regulirt wird, dass dieselbe unten mit einer Temperatur von ca. 140° austritt, um direkt in die zur Concentration bestimmten Gefässe zu laufen.

Patent-Ansprüche:

1. Das Verfahren zur Reinigung von Salpetersäure, darin bestehend, dass man rohe Salpetersäure in einem von aussen erhitzten Schlangenrohr herabfliessen lässt, während von unten Luft durch die Schlange geleitet wird.
3. Die Anwendung dieses Verfahrens auf die Gewinnung von Salpetersäure bezw. von Nitrobenzol aus den Abfallsäuren der Nitroglycerin- bezw. Nitrobenzolfabrikation in der Weise, dass an Stelle gewöhnlicher Luft auf ca. 150° erhitzte Luft oder Wasserdampf in die Schlange von unten eingeleitet werden, während die genannten Abfallsäuren in derselben herabfliessen.

Das Austreiben der Untersalpetersäure aus der concentrirten Salpetersäure dürfte nach dem patentirten Verfahren für gewöhnliche Zwecke vollständig genügend gelingen und auch aus der Abfallsäure lässt sich zweifellos das Nitrobenzol und die nicht in Reaktion getretene Salpetersäure auf dem angegebenen Weg entfernen. Für letztere Zwecke hat jedoch das Verfahren deshalb weniger Aussicht, sich allgemeiner einzuführen, weil das Nitrobenzol auf einfachere Weise abgeschieden werden kann und die salpetersäurehaltende Abfallsäure der Nitrobenzol- und Nitroglycerinfabriken schon seit längerer Zeit fast in allen Fabriken vortheilhafter direkt zum Speisen der Gloverthürme dient, eine Verwendung, auf welche schon Lunge in seinem Handbuch der Sodaindustrie aufmerksam gemacht hat. C. H.

No. 53307. Kl. 12. Dr. PAUL RIEHM in OBERRÖLLINGEN a. SEE.

Verfahren zur Abscheidung und Reindarstellung von Phenolen und den Kresolen aus dem Kreosot.

Vom 25. December 1889 ab.

Ausgelegt d. 24. März 1890. — Ertheilt d. 16. Juli 1890.

Das von mir erfundene Verfahren zur Abscheidung und Reindarstellung des Phenols, sowie der drei isomeren Kresole aus Kreosot beruht auf der Darstellung der Barytsalze dieser Phenolkörper, Umkrystallisiren der Salze und Abscheidung der Phenolkörper aus diesen Salzen durch Salzsäure. Das Verfahren kann Anwendung finden auf

die Kreosote des Braunkohlen-, Steinkohlen- und Holztheers, sowie, wenn auch weniger zweckmässig, auf die Theere direct.

Das von mir vorzugsweise beobachtete Arbeitsverfahren ist wie folgt. Die möglichst schon durch Destillation gereinigten Phenolkörper werden heiss mit soviel Barythydrat und Wasser zusammengebracht, als zur Neutralisation der Phenole nöthig ist, d. h. bis das Gemisch nicht mehr nach Phenolkörpern riecht. Hierbei gehen die Phenolkörper als Barytsalze in Lösung, während sich alle fremden Beimengungen des Phenolgemisches absetzen. Oele können durch Auskochen entfernt werden, oder auch, wenn sie in grösseren Mengen vorhanden sind, abgezogen werden.

Das Barytsalz des Phenols löst sich in 40 % seines Gewichts an Wasser von 100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung 150 %, das des Parakresols 325 % Wasser von 100° C. Das im siesenden Wasser sehr leicht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schliesslich eine schmierige Masse, die nicht krystallisirt.

Die Lösung wird eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Hierbei krystallisiren die Barytsalze des Phenols, sowie des Ortho- und Parakresols aus, während das Barytsalz des Metakresols in Lösung bleibt. Die Krystallmasse wird abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Da die Barytsalze des Phenols, des Ortho- und Parakresols, wie bereits angegeben, verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen, so können dieselben durch fractionirte Lösung der Krystallmasse getrennt werden, worauf man dann die einzelnen Phenolkörper aus ihren Barytsalzen durch Salzsäure abscheidet.

Zu diesem Zweck verfährt man wie folgt: Man setzt zu der gepulverten Krystallmasse behufs Gewinnung des Phenolsalzes halb so viel Wasser, als man dem Gewicht nach Phenolsalz in dem Salzgemenge erwartet. Der Brei wird erhitzt und siedendheiss filtrirt. Das Filtrat enthält der Hauptmenge nach Phenolbaryt. Der verbleibende Rückstand wird nun mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht siedenden Wassers behandelt, als man Orthokresol vermuthet, und ebenfalls heiss filtrirt. Das Filtrat enthält Orthokresolbaryt. Den Rückstand nimmt man mit dem $3\frac{1}{2}$fachen Gewicht siedenden Wassers auf und filtrirt wieder heiss. Das Filtrat liefert Parakresol.

Die Abscheidung und Trennung der Phenolkörper aus dem Kreosot kann auch erfolgen durch successive partielle Neutralisation mittelst heisser Barytlösung und Krystallisation der heissen Salzlösung nach jedesmaligem Barytzusatz. Hierbei wird zunächst das Phenol, dann das Orthokresol und schliesslich das Parakresol in Form des Barytsalzes ausgeschieden, während das Metakresol in Lösung bleibt.

Man giebt zunächst soviel Barythydrat hinzu, als man Phenol vermuthet, und eine gleiche Gewichtsmenge Wasser, erhitzt zum Sieden und filtrirt heiss. Die heisse Salzlösung krystallisirt beim Erkalten Phenolbaryt aus. Die rückständigen Phenole werden nun mit soviel Barythydrat versetzt, als man Orthokresol darin vermuthet, worauf man mit der dreifachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt und heiss trennt.

Die heisse Lösung liefert beim Erkalten Orthokresolbaryt. Den Rest der Phenole versetzt man mit etwa dem gleichen Gewicht Barythydrat und mit der mehrfachen Wassermenge und trennt heiss vom Rückstande. Die Lösung liefert beim Erkalten Parakresolbaryt.

Patent-Anspruch:

Die Abscheidung und Reindarstellung des Phenols, Ortho-, Meta- und Parakresols aus den Kreosoten des Braunkohlen-, Steinkohlen- und Holztheers dadurch, dass man durch Behandlung mit Barythydrat die Barytsalze der Phenolkörper darstellt, dieselbe durch fractionirte Krystallisation trennt und die Phenole selbst aus ihren Salzen durch Mineralsäuren abscheidet, oder dadurch, dass man aus den Kreosoten die einzelnen Phenole durch successive fractionirte Neutralisation mit Barythydrat abscheidet und dann die krystallisirten Salze mittelst Mineralsäuren zersetzt.

Fr. P. 202952.

Es ist nicht zweifelhaft, dass auf dem angegebenen Weg die Trennung des Phenols von seinen Homologen, resp. die vorläufig allein grösseres Interesse besitzende Reindarstellung des Phenols ziemlich leicht gelingt; die Bedeutung des Verfahrens für die Technik ist jedoch von der nicht an dieser Stelle zu behandelnden Frage der billigen Regenerirung des Barythydrats abhängig. (C. H.)

PATENTANMELDUNG H. 10265. Kl. 12. Dr. F. v. HEYDEN Nachf. in RADEBEUL-DRESDEN.

Verfahren zur Reindarstellung von Guajacol und Kreosol.

Vom 3. August 1890. — Ausgelegt d. 1. September 1890.

40 kg Kreosot aus Buchenholztheer werden mit 64 kg rohem, in 150 L. heissem Wasser gelösten Aetzbaryt gemischt. Man filtrirt nach dem Erkalten den Krystallbrei ab, presst, wäscht nochmals mit Wasser und scheidet darauf durch Zusatz von Salzsäure das Guajacol ab, welches je nach dem Ausgangsproduct mit mehr oder weniger Kreosol gemischt ist. Aus der angesäuerten Masse wird dieses Gemisch von Guajacol und Kreosol durch Wasserdampf übergetrieben; dasselbe giebt mit starker wässriger Kalilauge ein sofort erstarrendes Kaliumsalz. Man trennt Guajacol und Kreosol durch Rectification. Der Aetzbaryt kann durch entsprechende Mengen von Alkalihydrat mit Chlorbaryum ersetzt werden; man giebt entweder das Gemisch der beiden Körper zum Kreosot oder neutralisirt das Kreosot zunächst mit Alkalihydroxyd und fällt durch Zusatz von Chlorbaryum die Barytsalze des Guajacols und Kreosols.

Patent-Anspruch:

Die Reindarstellung von Guajacol und Kreosol aus Mischungen mit anderen Phenolen durch Ueberführung dieser Mischungen in die schwer löslichen Baryumsalze.

No. 44792. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE in BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenol und alkylirten Metaamidophenolen.

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Vom 18. März 1888. — Ausgelegt d. 19. Mai 1888. — Ertheilt d. 15. August 1888.

Das Metaamidophenolchlorhydrat wurde zuerst von Bantlin (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11 S. 2101) aus dem m-Nitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Von der freien Amidoverbindung erwähnt er nur, dass sie sehr leicht zersetzlich sei.

Es hat sich nunmehr herausgestellt, dass sich m-Amidophenol in grosser Reinheit aus der m-Amidobenzolmonosulfosäure durch Behandeln derselben mit schmelzenden Aetzalkalien in Form harter, weisser Krystalle erhalten lässt, welche, entgegen den Angaben von Bantlin, an der Luft eine bemerkenswerthe Beständigkeit aufweisen.

I. Darstellung des m-Amidophenols.

Es werden z. B. 20 kg Aetznatron mit 4 kg Wasser in einem gusseisernen Kessel zum Schmelzen erhitzt, in die auf 270° C. erhitzte Masse 10 kg der scharfgetrockneten m-Amidobenzolmonosulfosäure oder deren Natronsalz eingetragen und während einer Stunde bei 280 bis 290° verschmolzen. Die erhaltene Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und von harzartigen Substanzen filtrirt. Aus dem Filtrat wird das Amidophenol mit Soda oder Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es rein erhalten. Das m-Amidophenol bildet harte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 121°. Es löst sich leicht in Aether, Aethylalkohol, Amylalkohol und zeigt grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Es ist dagegen schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Ligroin. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisiren über 80% aus.

II. Darstellung des Dimethyl-m-Amidophenols.

Als Ausgangspunkt dient die methylirte Amidobenzolsulfosäure, sei dieselbe dargestellt durch Methylirung der metanilsauren Salze mit Halogenalkylen unter Druck oder durch direkte Sulfurirung von Dimethylanilin mit rauchender Schwefelsäure.

Man trägt z. B. 10 kg Dimethylanilin in 65 kg rauchende Schwefelsäure von 30% ein und erwärmt so lange auf eine Tempe-

ratur von 55—60°, bis sich eine Probe klar in alkalischem Wasser auflöst. Hierauf wird die Schmelze in Wasser eingetragen, gekalkt und die Kalksalze in üblicher Weise in die Natronsalze übergeführt.

Zur Ausführung der Schmelze verfährt man zweckmässig wie folgt: In einen gusseisernen Kessel werden 10 kg Aetznatron mit 2 kg Wasser in Fluss gebracht, in die auf 270° erhitzte Schmelze 10 kg des scharf getrockneten Natronsalzes der Dimethylamidobenzolsulfosäure eingetragen und die Temperatur im Verlauf von $^3/_4$ bis 1 Stunde auf 200° gesteigert. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die Lösung zur Abtrennung brauner Flocken filtrirt. Auf Zusatz von Soda oder besser von Natriumbicarbonat zum Filtrat fällt das Dimethylamidophenol als Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird dasselbe mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom bei 265 bis 268° der fractionirten Destillation unterworfen. Es stellt, aus Benzol krystallisirt, bei 83 bis 85° schmelzende Krystalle dar, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ferner in Säuren und Aetzalkalien auflösen.

III. Diäthyl-m-Amidophenol.

Ganz in derselben Weise wie aus Dimethylanilin wird aus Diäthylanilin die Diäthylamidobenzolsulfosäure dargestellt.

Auf 10 kg Diäthylanilin werden 70 kg rauchende Schwefelsäure von 30 % angewendet, und die Sulfurirung bei 40 bis 50° durchgeführt. Das Natronsalz wird in der oben beschriebenen Weise mit Aetznatron verschmolzen und die Schmelze auf Diäthylamidophenol verarbeitet. Durch fractionirte Fällung und Destillation im Kohlensäurestrom bei 276 bis 281° wird das Diäthyl-m-Amidophenol gereinigt. In Bezug auf Löslichkeit, auf das Verhalten gegen Säuren und Alkalien verhält es sich dem Dimethylamidophenol analog. Die beschriebenen Verbindungen dienen zur Herstellung von Farbstoffen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenol, darin bestehend, dass die m-Amidobenzolmonosulfosäure mit Aetzalkalien bei 260 bis 300° verschmolzen wird.
2. Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-m-Amidophenol und Diäthyl-m-Amidophenol, darin bestehend, dass man die Dimethylamidobenzolmonosulfosäure beziehungsweise die Diäthylamidobenzolmonosulfosäure mit Aetzalkalien bei 260 bis 300° verschmilzt.

Fr. P. 190096. A. P. 403678 (C. Kussmaul).

No. 46869. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylamin bezw. m-Oxyphenyltolylamin.

Vom 8. Mai 1888 ab.

Ausgelegt d. 29. October 1888. — Ertheilt d. 20. Februar 1889.

Das m-Oxydiphenylamin und seine Homologen sind bis jetzt durch Condensation von Resorcin mit Anilin oder Toluidin bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorcalcium erhalten worden. Neue Untersuchungen haben ergeben, dass sich die betreffenden Oxydiphenylaminverbindungen durch Condensation des m-Amidophenols mit den entsprechenden primären Aminen erhalten lassen. Es ist hierbei nicht erforderlich, die oben erwähnten Condensationsmittel anzuwenden, sondern es genügt, das Chlorhydrat des m-Amidophenols mit Anilin, Toluidin, Xylidin etc. oder die Chlorhydrate der letzteren Basen mit m-Amidophenol zu erhitzen.

Darstellung von m-Oxydiphenylamin.

Es werden z. B.:

10 kg salzsaures m-Amidophenol mit 6,5—10 kg Anilin oder 10 kg m-Amidophenol mit 12 kg salzsaurem Anilin

während 8 Stunden im Autoclaven auf 210—215° erhitzt.

Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgelaugt, mit Natronlauge übersättigt und zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Anilin mit Wasserdampf abgetrieben.

Aus der zurückbleibenden alkalischen Lösung des m-Oxydiphenylamins fällt dieses durch Ansäuern mit Essigsäure in Form einer rothbraunen Masse aus. Man extrahirt mit Salzsäure und fällt mit Natriumacetat. Zur Reinigung wird das so erhaltene m-Oxydiphenylamin in bekannter Weise mit überhitztem Wasserdampf destillirt und umkrystallisirt.

Darstellung von m-Oxyphenyl-p-Tolylamin.

Dasselbe entsteht durch 8stündiges Erhitzen von 10 kg salzsaurem m-Amidophenol mit 7,5—10 kg p-Toluidin auf ca. 210—220°. Die Reinigung geschieht wie beim m-Oxydiphenylamin.

Darstellung von m-Oxyphenyl-o-Tolylamin.

Dieser Körper bildet sich in analoger Weise durch 8stündiges Erhitzen von 10 kg salzsaurem m-Amidophenol mit 7,5—10 kg o-Toluidin in Autoclaven auf 210—220°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylamin bezw. m-Oxyphenyl-p-Tolylamin oder m-Oxyphenyl-o-Tolylamin, darin bestehend, dass salzsaures m-Amidophenol mit Anilin, p-Toluidin oder o-Toluidin bezw. m-Amidophenol mit den Chlorhydraten der genannten Amine auf Temperaturen über 200° C. in Autoclaven erhitzt werden.

No. 48151. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen.

Zusatz zu No. 44792.

Vom 1. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 7. März 1889. — Ertheilt d. 19. Juni 1889.

I. Darstellung von Monomethyl-m-amidophenol.

Als Ausgangsmaterial dient die monomethylirte Amidobenzolsulfosäure, sei dieselbe dargestellt durch Methylirung der metanilsauren Salze mit Halogenalkylen unter Druck oder durch directe Sulfirung von Monomethylanilin mit rauchender Schwefelsäure.

Man trägt z. B. 10 kg Monomethylanilin ein in 20 kg rauchende Schwefelsäure von 23 % Anhydridgehalt mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, und giebt hierauf ebenfalls unter Abkühlung 30 kg Schwefelsäure von 75 % Anhydridgehalt zu. Nun lässt man bei einer Temperatur von ca. 40° stehen, bis sich eine Probe in alkalischem Wasser klar löst, giesst dann in Wasser und verarbeitet in üblicher Weise auf die Natronsalze.

Das trockene Natronsalz wird sodann in folgender Weise in Monomethyl-m-amidophenol umgewandelt: 10 kg des Natronsalzes werden mit 25 kg Kalihydrat während ungefähr zehn Stunden bei 200 bis 220° zweckmässig unter Luftabschluss verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und filtrirt.

Nach dem Uebersättigen mit Soda wird das Monomethyl-m-amidophenol mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Abtreiben des Lösungsmittels als ein zähflüssiges Oel, welches sich in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht, in Ligroin kaum löst. Von Säuren, sowie von kaustischen Alkalien wird es leicht aufgenommen. Mit Essigsäureanhydrid reagirt es unter starker Erhitzung und liefert mit Phtalsäureanhydrid symmetrisches Dimethylrhodamin.

II. Darstellung von Monoäthyl-m-amidophenol.

Durchaus in derselben Weise, wie sich aus monomethylirter Amidobenzolsulfosäure Monomethyl-m-amidophenol darstellen lässt, erhält man Monoäthyl-m-amidophenol aus monoäthylirter Amidobenzolsulfosäure, sei letztere dargestellt durch Aethyliren von metanilsauren Salzen, sei sie durch Sul-

foniren des Monoäthylanilins nach dem vorstehend unter I angegebenen Verfahren erhalten.

In allen Fällen ist die Aufarbeitung dieselbe wie sie zur Darstellung von Monomethyl-m-amidophenol angegeben ist.

Das durch Destillation gereinigte Monoäthyl-m-amidophenol erstarrt allmählig zu einer hellgelben compacten Krystallmasse und lässt sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in farblosen, federförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 62° erhalten. In seinen Lösungsverhältnissen, sowie in seinem Verhalten zu Essigsäure bezw. zu Phtalsäureanhydrid gleicht es dem Monomethyl-m-amidophenol.

Bei den Schmelzoperationen lässt sich das Kalihydrat durch Natronhydrat ersetzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monomethyl- bezw. Monoäthyl-m-amidophenol, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Haupt-Patentes (No. 44792), Patent-Anspruch 2 die Dimethyl- bezw. Diäthylamidobenzolmonosulfosäure durch die Monomethyl- bezw. Monoäthylamidobenzolmonosulfosäure ersetzt und diese monoalkylirten Säuren mit Aetzalkalien bei 200—220° C. verschmilzt.

No. 49060. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM (HESSEN).

Verfahren zur Darstellung von Meta-Amidophenolen.

Vom 1. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 20. Mai 1889. — Ertheilt d. 21. August 1889.

Resorcin geht durch Einwirkung von Ammoniak bei hoher Temperatur unter Austausch eines Hydroxyls gegen den Ammoniakrest in m-Amidophenol über.

Verwendet man bei dieser Reaction substituirte Ammoniake, wie Dimethylamin oder Diäthylamin, so entstehen die entsprechenden substituirten m-Amidophenole.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

I. 10 kg Resorcin werden mit 6 kg Salmiak und 20 kg Ammoniak von ca. 10% etwa 12 Stunden auf ca. 200° im Autoclaven erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse angesäuert und etwa unverändertes Resorcin mit Aether oder anderen geeigneten Extractionsmitteln extrahirt. Die wässerige Flüssigkeit liefert alsdann nach dem Sättigen mit Soda und genügendem Eindampfen das gebildete m-Amidophenol in krystallisirtem Zustande.

1. Das m-Amidophenol krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, in harten, fast weissen Krystallen, welche nicht ganz scharf bei 120° C. schmelzen. Es ist schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Spiritus, Amylalkohol, Aether, bildet leicht übersättigte Lösungen und ist vollkommen luftbeständig (s. Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XI. S. 2101, und Patent No. 44792.)

II. 10 kg Resorcin werden mit 12 kg Salmiak, 14 kg krystallisirtem Natriumacetat und 30 l Wasser wie im Beispiel I. erhitzt. Die Aufarbeitung kann in der gleichen Weise wie oben bewerkstelligt werden.

III. 55 kg Resorcin werden mit 40 kg salzsaurem Dimethylamin und 200 kg einer 10proc. Dimethylaminlösung während etwa 12 Stunden im Autoclaven auf ca. 200° C. erhitzt. Nach dem Erkalten säuert man das Reactionsprodukt mit Salzsäure stark an, extrahirt unverändertes Resorcin mit Aether etc., übersättigt hierauf mit Soda und extrahirt mit Aether das abgeschiedene Dimethyl-m-amidophenol.

2. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Sprit, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroin. Durch Krystallisation aus Benzol, Ligroin wird es gereinigt und so in Form von prächtigen Krystallbüscheln erhalten, welche bei 87° C. schmelzen. Es ist gleichzeitig sauer und basisch, und löst sich infolge dessen sowohl in Lauge, als auch in verdünnter Salzsäure auf. Aus alkalischer Lösung kann es durch Kohlensäure oder Essigsäure, aus saurer Lösung durch Soda oder Natriumacetat gefällt werden (s. Patent No. 44002 und No. 44792).

Wendet man an Stelle von Dimethylamin entsprechende Mengen Diäthylamin an, so

erhält man bei sonst gleichem Verfahren das Diäthyl-m-amidophenol.

3. Dasselbe wird durch fractionirte Fällung und Destillation gereinigt; es siedet bei 275—280° (uncorr.) und gleicht in Beziehung auf Löslichkeit und Verhalten gegen Säuren und Alkalien vollkommen dem Dimethyl-m-amidophenol (s. Patent No. 44002 und No. 44792).

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von m-Amidophenol, Dimethyl-m-amidophenol, Diäthyl-m-amidophenol durch Behandlung von Resorcin mit Ammoniak, Dimethylamin, Diäthylamin bezw. den Salzen der genannten Basen, bei hoher Temperatur.

Fr. P. 198290. Bad. Anilin- u. Sodafabrik.
Fr. P. 198178.

No. 53671. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäureäthyläther.

Vom 27. März 1890 ab.

Ausgelegt d. 12. Mai 1890. — Ertheilt d. 6. August 1890.

Zimmtsäureäthyläther liess sich bis jetzt nur durch Aetherificirung der Zimmtsäure gewinnen. Es ist gelungen, denselben aus Benzaldehyd direkt, ohne Isolirung der Zimmtsäure, darzustellen, indem man auf Essigäther, in welchem metallisches Natrium suspendirt war, Benzaldehyd einwirken liess.

Die Reaction verläuft leicht und glatt, und es erscheint bei dem geringen Verbrauch von Natrium dieses Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäureäthyläther billiger, als jedes bisher bekannte.

Da die Darstellung der Nitrozimmtsäure am besten durch Nitrirung des Aethyläthers der Zimmtsäure, nicht der Zimmtsäure selber geschieht, so bietet dieses neue Verfahren eine wesentliche Vereinfachung der Synthese der o-Nitrophenylpropiolsäure bezw. des Indigos.

Man verfährt wie folgt:

Zu alkoholfreiem Essigäther (etwa fünf bis sechs Molecüle), in Eiswasser gekühlt, fügt man feingeschnittenes Natrium (1 Atom.) Alsdann lässt man Benzaldehyd allmälig zufliessen, so dass die Reaction nie zu lebhaft wird.

Wenn alles metallische Natrium verschwunden ist, wird eine dem Natrium entsprechende Menge Essigsäure zugesetzt.

Durch Verdünnen mit Wasser scheidet man hierauf den Aether aus, trennt die ölige Schicht ab, trocknet mit Chlorcalcium, destillirt den Essigäther aus dem Wasserbade ab und rectificirt den Aether, der gleich sehr constant (bei etwa 260—275°) übergeht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäureäthyläther, darin bestehend, dass man Benzaldehyd auf Essigäther in Gegenwart von metallischem Natrium einwirken lässt.

Fr. P. 204686.

Vorstehendes von L. Claisen (Ber. XXIII 976) aufgefundene Verfahren bedingt einen Fortschritt zur Darstellung von Zimmtsäureäther in praktischer Richtung, doch dürfte sich der Preis desselben bei theuererem Ausgangsmaterial trotz besserer Ausbeute nur unwesentlich geringer stellen.

Triphenyl-, Diphenylmethanderivate und Phtalëine

vergl. B. I S. 30 ff.

Veränderungen in der Patentliste.

D. R. P.	Erloschen:	
25827. S. 42.	October 1888.	Dr. O. Fischer (Badische Anilin- und Sodafabrik). Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blaugrüner Farbstoffe aus Trichlorbenzaldehyd.
15743. S. 60.	Juni 1888	Dr. A. Baeyer (Badische Anilin- und Sodafabrik). Verfahren zur Darstellung von p-Nitrobenzaldehyd.
24152. S. 63.	Mai 1890.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von p-Nitrobenzylidenchlorid.
16105. S. 63.	August 1887.	Bindschedler & Busch. Verfahren zur Darstellung von p-Nitroverbindungen aus Farbstoffen, welche erhalten werden durch Oxydation der Condensationsproducte aus Benzaldehyd mit primären, secundären und tertiären aromatischen Basen.
27032. S. 75.	Mai 1890.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzhydrolen und zur Umwandlung derselben in Leukobasen der Rosanilingruppe durch Condensation mit aromatischen Aminen.
34607. S. 92.	September 1890.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Perchlorameisensäuremethylester auf tertiäre aromatische Amine bei Gegenwart condensirender Agentien.
39074 S. 96. 40374. S. 96	November 1888.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Ueberführung der tetraalkylirten Diamidobenzophenone in die entsprechenden Derivate des Thiobenzophenons.

D. R. P.	Erloschen:	
28884. S. 113.	April 1888.	Société anonyme des matiéres colorantes et produits chimiques de St. Denis. Neuerungen in der Herstellung von Sulfosäuren des Methylvioletts.
37931. S. 116.	Juni 1888.	A. Dahl in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der Disulfosäuren des Mono-, Di- und Tribenzylrosanilins.

Patentanmeldung versagt:

K. 5430. S. 96.	Mai 1888.	Kern & Sandoz. Verfahren zur Darstellung von Kohlenstoffsulfochlorid.
	Ertheilt:	
F. 3414. S. 47.	D. R. P. 44077. 13. Juni 1888.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von tetralkylirten Diamidobenzophenonen.
B. 8124. S. 319.	44002. 6. Juni 1888.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns.

Uebertragen auf:	
Badische Anilin- und Sodafabrik. August 1888.	D. R. P. 34463. S. 88. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Juli 1889.	D. R. P. 41929. S. 50. H. Baum. Verfahren zur Darstellung von Pararosanilinen aus p-nitrobenzylirten Basen und von Halogensalzen aromatischer Basen.

Der Zuwachs, den das Gebiet der Triphenylmethanfarbstoffe in den letzten Jahren erfahren hat, ist sowohl hinsichtlich der Zahl wie des Werths der neuhinzugekommenen Patente ein sehr erheblicher.

Die Beobachtung, dass die Condensation der aromatischen Aldehyde mit tertiären Basen in zwei trennbaren Stadien verläuft — indem sich zuerst aus gleichen Molecülen ein Benzhydrolderivat und aus diesem durch Condensation mit einem zweiten Molecül einer tertiären Base nach dem Vorgange des D. R. P. 27032* eine Leukomalachitgrünbase bildet — hat die Möglichkeit eröffnet, in einfacherer Weise als bisher (D. R. P. 41751) unsymmetrisch substituirte Farbstoffe der Malachitgrünreihe herzustellen, vergl. D. R. P. 45806, 48928. Doch ist diese Entdeckung zunächst von wesentlich theoretischem Interesse, da

grade bei Anwendung von Benzaldehyd die Ausführung der Reaction Schwierigkeiten bietet.

Ebenfalls wohl mehr von wissenschaftlichem Interesse ist die Condensation tetraalkylirter Diamidobenzhydrole mit parasubstituirten Aminen (p-Toluidin, Xylidin vergl. hierüber D. R. P. 54113). Es zeigt, mit welcher Leichtigkeit der Eintritt des Methankohlenstoffatoms unter Umständen in der Orthostellung zur Amidogruppe stattfindet, wofür bisher in der Rosanilinreihe nur verhältnissmässig wenig Beispiele bekannt waren

Von bedeutendem technischen Werth sind dagegen die nach D. R. P. 46384, 50286, 48523, 50293, 50440 darstellbaren Sulfosäuren von metaoxy- und amidosubstituirten Farbstoffen der Malachitgrünreihe, bei welchen als Ausgangsproduct m-Nitrobenzaldehyd dient. Die sehr rein blaugrüne bis grünblaue Nüance dieser Farbstoffe und namentlich ihr gleichmässiges Aufgehen befähigen sie, eine bisher vorhandene Lücke in den Wollfarbstoffen auszufüllen. Sie werden von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning als verschiedene Marken „Patentblau“ in den Handel gebracht und dienen zur Herstellung von Indigcarmintönen oder Modefarben in Mischung mit anderen sauren Farbstoffen. An dieser Stelle ist auch das Verfahren zur Darstellung eines grünen Wollfarbstoffs (Guineagrün) aus Benzaldehyd und Sulfobenzyläthylanilin zu nennen (D. R. P. 50782), sowie das Azogrün (Patentanmeldung F. 4454, 4564, 4606, 4713), ein Salicylsäureazoderivat des m-Amidomalachitgrüns, der seine Farbstoffnatur wesentlich dem Vorhandensein eines Malachitgrünrestes im Molecül verdankt. Neu dargestellte Chinolin- und Pyridinderivate des Rosanilins (D. R. P. 49008) und Nitroproducte von Rosanilinfarbstoffen (P. A., S. 5331) sind ohne besonderes technisches Interesse.

Die Hoffnungen, welche sich an die schönen Synthesen von Rosanilinfarbstoffen mittelst p-Nitrobenzaldehyd einerseits, Chlorkohlenoxyd, gechlorten Ameisensäureäthern etc. andererseits knüpften, vergl. B. I, S. 35, 36, sind zum grössten Theil nicht in Erfüllung gegangen. Der alte Fuchsinprocess konnte praktisch in keiner Weise durch ein rationelleres Verfahren ersetzt werden; auch die Zahl der schon im ersten Bande aufgeführten Chlorkohlenoxydfarbstoffe ist seither nicht vermehrt worden und die Darstellung von Hexamethyl- und -äthylrosanilin oder Victoriablau hat den bestehenden Methylviolett- und Anilinblauverfahren kaum wesentliche Concurrenz gemacht.

Eine Aenderung dieser Verhältnisse herbeizuführen ist indessen vielleicht einer Verbindung beschieden, deren Einführung in die Theerfarbenindustrie noch von zu jungem Datum ist, um schon jetzt ein sicheres Urtheil sowie eine eingehende Discussion der betreffenden Patentanmeldungen zu gestatten. Es ist dies der durch die Arbeiten von O. Loew (J. pr. Ch 33 S. 321) leicht zugänglich gemachte Formaldehyd, welcher sich mit aromatischen Basen unter geeigneter Bedingung zunächst zu Diamidodiphenylderivaten vereinigen lässt, die dann unter Umständen (bei Gegenwart von Oxydationsmitteln) mit einem dritten Molecül einer aromatischen Base zu Rosanilinderivaten condensirt werden können. So entsteht aus Salicylsäure und Formaldehyd Aurintricarbonsäure, D. R. P. 49970, aus Anilin und Formaldehyd p-Rosanilin, P. A., F. 4639, 4640 4474, in beiden Fällen unter vorangehender Bildung von Diphenylmethan-

derivaten, von denen sich das Diamidodiphenylmethan und seine Homologen auch auf einem anderen etwas umständlicheren Wege gewinnen lässt (P. A., B. 9354, F 4927).

Die Verwerthbarkeit des Formaldehyds zu Farbstoffcondensationen wurde zuerst bei der Einwirkung desselben auf alkylirte m-Amidophenole beobachtet. Obwohl über die hierbei entstehenden Verbindungen noch keine näheren Angaben vorliegen, kann es kaum zweifelhaft sein, dass sich auch hier zunächst Diamidodiphenylmethanderivate (analog der Condensation von Formaldehyd mit m-Toluylendiamin D. R. P. 52324) bilden, die bei darauffolgender Oxydation in rothe Farbstoffe übergehen.

$$CH_2O + 2\,C_6H_4N(CH_3)_2OH = CH_2 \begin{matrix} C_6H_3 - N(CH_3)_2 \\ >O \\ C_6H_3 - N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Man könnte versucht sein, diese interessanten unter der Bezeichnung „Pyronine" in den Handel gebrachten Farbstoffe (P. A., L. 5528, 5765, 5766), die sich noch auf anderen Wegen erhalten lassen (vergl. D. R. P. 54190, P. A., F. 4146, G. 5605), als Xanthonderivate zu betrachten, dessen chromogene Eigenschaften ja in den Oxyderivaten ebenfalls hervortreten. Doch ist es wohl richtiger, sie als Benzhydrolverbindungen aufzufassen, da die (technisch nicht dargestellten) analogen Producte aus Benzaldehyd und alkylirten m-Amidophenolen, P. A., F. 4097, D. R. P. 51348, 52030, die sogenannten Rosindamine genau die gleichen Eigenschaften zeigen.

Die Anregung zur Herstellung all dieser Verbindungen wurde gegeben durch die schönen Resultate, welche sich bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Dimethylamidophenol ergaben und welche überhaupt der Anlass zur Einführung der Amidophenole in die Theerfarbenindustrie wurden. Die hierbei entstehenden basischen Phtaleïne, die sogenannten „Rhodamine" sind in ihren physikalischen Eigenschaften und wohl auch in ihrer Constitution obigen Farbstoffen so ähnlich, dass es übersichtlicher sein dürfte, sie denselben anzuschliessen.

Phtaleïne.

m-Amidophenol und dessen Alkylderivate vereinigen sich mit Phtalsäureanhydrid leicht und nach demselben Schema wie m-Oxyphenol (Resorcin), zu Phtaleïnen, die vermuthlich dem Fluoresceïn analog zusammengesetzt sind.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ >O \\ CO \end{matrix} + 2\,C_6H_4N(C_2H_5)_2OH = C_6H_4 - C \begin{matrix} C_6H_3 - N(C_2H_5)_2 \\ >O \\ C_6H_3 - N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} >O \\ CO \end{matrix}$$

Tetraäthyl Rhodamin.

Dieselben sind basischer Natur und wasserunlöslich. Die Salze der niederen Homologen lösen sich in Wasser mit rosarother Farbe, die der höheren sind unlöslich (phenylirte Rhodamine), blauroth bis violettblau gefärbt. Für sämmtliche Salze ist eine höchst intensive gelbrothe bis rothe Flurorescenz der Lösung charakteristisch, welche besonders schön auch auf der Seidenfaser her-

vortritt und den Nachweis selbst minimaler Mengen eines m-Amidophenols gestattet (Bamberger Ann. 257. S. 30).

Die technische Darstellung dieser Verbindungen, die sich natürlich auch aus substituirten Phtalsäuren erhalten lassen, ist eine ausserordentlich einfache. Es genügt in den meisten Fällen einfaches Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und dem betreffenden Amidophenol, um die Condensation herbeizuführen (D. R. P. 44002, 45263, 46354, 46807, 47451, 48731).

Etwas umständlicher aber technisch ausführbar ist das Verfahren der Ueberführung von Fluorescëin durch Fluorescëinchlorid in Rhodamine, indem sich die beiden Chloratome bei hoher Temperatur gegen Ammoniakreste austauschen lassen (D. R. P. 48367, 49057, 53300, 48980. P. A., C. 3137*). Gemischte Rhodamine, sogenannte Rhodaminole, Oxyamidophtalëine, lassen sich ferner nach bekanntem Verfahren aus Dioxybenzoylbenzoësäure darstellen (D. R. P. 54085, P. A., B. 10562). Endlich lässt sich die Reaction auch auf andere Orthodicarbonsäuren an Stelle von Phtalsäure ausdehnen und liefert bei Verarbeitung von Bernsteinsäure ein technisch brauchbares Bernsteinsäurerhodamin „Rhodamin S". Ob die rothen Condensationsproducte aus Benzil etc. eine ähnliche Constitution besitzen, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Gegenüber der grossen Zahl von Patenten, welche die Darstellung von Rhodaminen, Homologen, Substitutionsproducten und Sulfosäuren derselben zum Inhalt haben, ist die Ausbeute an technisch brauchbaren Farbstoffen dieser Gruppe eine verhältnissmässig geringe.

In den Handel gebracht wurden bisher nur Tetraäthylrhodamin sowie wenig Diäthylrhodamin und Rhodamin S.

Zwei weitere Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten des Phenolphtalëins und schwefelhaltigen Abkömmlingen der Eosinfarbstoffe, D. R. P. 52211, 52139, sind ohne erhebliches technisches Interesse.

Den Schluss dieses Abschnitts bildet ein Verfahren zur Darstellung chlorirter, bromirter und jodirter Phtalsäuren, D. R. P. 50177.

Die Anordnung nachstehender Patente ist folgende:

D. R. P. 44077. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung tetraalkylirter Benzophenone.

45806. Kalle & Co. Darstellung von mono- und dialkylirten Amidobenzhydrolen.

48928. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung unsymmetrisch substituirter Diamidotriphenylmethanderivate und deren Sulfosäuren.

54113. Soc. anonyme des mat col. et prod. chim. de St. Denis. Darstellung grünlich blauer Farbstoffe aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und p-Toluidin.

46384.
50286.
48523.
50293.
50440.
P. A., F. 4809. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe (m-substituirter) und blaugrüner.

D. R. P. 50782. Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Darstellung von Säuregrün aus Aethyl (Methyl-) benzylanilinsulfosäure und Benzaldehyd.

49008. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Chinolin und Pyridinderivaten des Rosanilins.

P A., S. 5331. Soc. anonyme des mat. col. et prod. chim. de St. Denis Darstellung von nitrirtem Fuchsin, Methylviolett und Methylblau.

D. R. P. 49970. J. R. Geigy. Darstellung von Aurintricarbonsäure und Homologen aus Salicylsäure etc. und Formaldehyd.

P. A., F. 4454. 4564. 4606. 4713. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung grüner Azotriphenylmethanderivate.

Diphenylmethanderivate.

D. R P. 53937. P. A. 4640. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Diamidodiphenylmethanderivaten aus Anilin etc. und Formaldehyd.

B. 9354. F. 4927. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von amidobenzylirten Basen und von Diphenylmethanderivaten daraus.

D. R. P. 54621. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan- (resp. Keto-) sulfon.

53614. Dr. A. Feer (J. R. Geigy). Darstellung gelber bis orangerother Farbstoffe (Auramin) aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

54190. P. A., F. 4146. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung rother Diphenylmethanfarbstoffe aus m-Oxydimethylanilin und Methylenchlorid etc. oder fetten Aldehyden (Ameisensäure).

L. 5528. 5765. 5766. A. Leonhardt & Co. Darstellung rother Diphenylmethanfarbstoffe aus m-Oxydiphenylmethananilin und Formaldehyd.

G. 5605. A. Gerber & Co. Darstellung rother Diphenylmethanfarbstoffe durch Nitriren, Reduciren und Diazotiren von Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

D. R. P. 51348. 52030. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung rother Farbstoffe (Rosindamine) aus Resorcinbenzëinchlorid.

P. A., F. 4097. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung rother Farbstoffe aus Benzaldehyd und m-Amidophenolen.

Phtalëine.

D. R. P. 44002. 45263. 46354. 46807. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Rhodaminen aus Phtalsäure und substituirten m-Amidophenolen.

D. R. P. 47451. 48731.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Rhodaminen aus Phtalsäure und substituirten m-Amidophenolen.
48367. 49057. 53300. 48980.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Rhodaminen aus Fluorescëinchlorid und dessen Imidverbindung.
P. A., C. 3167.	L. Cassella & Co. Darstellung von Rhodamin und Rhodaminol aus Fluorescëin und Fluorescëinäther.
D R. P. 54085.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Rhodaminol aus Dioxybenzoylbenzoësäure.
54684.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Rhodamin aus Dioxybenzoylbenzoësäure.
51983.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Badische Anilin- und Sodafabrik). Darstellung von Bernsteinsäurerhodamin.
54997.	Gesellschaft für chem. Industrie in Basel. Darstellung von Bernsteinsäurerhodamin.
P. A., F. 4520.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung rother Farbstoffe aus Benzil und Nitrobenzil.
D. R. P. 52211.	The Clayton Aniline Company. Darstellung von Nitroderivaten des Phenolphtaleïns.
52139.	Société Gilliard P. Monnet & Cartier in Paris. Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe aus Phtaleïnen.
50177.	Dr. N. Juvalta (Kern & Sandoz). Darstellung chlorirter, bromirter und jodirter Phtalsäuren.

No. 44077. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzophenonen.

Zusatz zum Patent 41751 vom 10. April 1887.

Vom 27. October 1887. — Ausgelegt d. 12. Januar 1887. — Ertheilt d. 13. Juni 1888.

Aehnlich wie die Dialkylamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Benzoesäure lassen sich auch die Tetraalkyldiamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Dialkylamidobenzoesäuren darstellen. Auch hier werden die substituirten Amide zunächst in ihre Chloride übergeführt, diese mit tertiären Basen condensirt und die erhaltenen Condensationsproducte mit verdünnten Säuren, bezw. Säuren oder Alkalien zersetzt.

Die substituirten Amide der Dialkylamidobenzoesäuren lassen sich am einfachsten durch Einwirkung primärer oder sekundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säure gewinnen, jedoch ist dies nicht die einzige Darstellungsweise jener Körper.

Die monosubstituirten Amide können auch durch Erhitzen eines primären Amines mit der Dialkylamidobenzoesäure und die disubsituirten auch durch Erhitzen des sogenannten Harnstoffchlorids einer secundären Base mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden.

Folgende Dialkylamidobenzamide werden zu diesem Zwecke verwendet:

1. Monosubstituirte: Dimethylamidobenzoanilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, -m-Xylidid, -p-Dimethylphenylendiamin, -m-Phenylendiamin, -Benzidin, -α-Naphtylamin, -β-Naphtylamin, Diäthylamidobenzoanilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, -α-Naphtylamin, -β-Naphtylamin;
2. Disubstituirte: Dimethylamidobenzo-Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin, -α-Phenylnaphtylamin, -β-Phenylnaphtylamin, Diäthylamidobenzo-Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin.

Die Ueberführung dieser Körper in ihre Chloride wird bewirkt durch Erhitzen mit Chlorphosphor oder Phosphoroxychlorid im Wasserbade.

Die erhaltenen Chloride erscheinen im durchfallenden Lichte gelb bis roth, sie zeigen Metallglanz, lösen sich etwas in Wasser, leichter in Alkohol mit gelber bis rother Farbe, zersetzen sich aber in diesen Lösungen schon nach kurzer Zeit und namentlich beim Erwärmen unter Rückbildung des Benzokörpers.

Die Condensation der Chloride mit tertiären Basen vollzieht sich gewöhnlich bei Wasserbadtemperatur, sie kann in der Praxis vortheilhaft mit der Chloridschmelze zu einer Operation vereinigt werden, indem man auf eine Mischung des Benzamids mit der tertiären Base Phosphoroxychlorid oder dessen Ersatzmittel einwirken lässt.

Von den tertiären Basen haben bis jetzt brauchbare Resultate ergeben; Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyldiphenylamin.

Die Schmelzen der Condensationsproducte sind äusserlich den obigen Chloridschmelzen sehr ähnlich, sie zeigen Metallglanz und lösen sich ebenfalls etwas schwerer in Wasser, leichter in Alkohol. Diese Lösungen färben gebeizte Baumwolle in den Tönen von gelborange bis braun und carminroth. Doch werden die darin enthaltenen Farbstoffe wegen ihrer Unbeständigkeit eine allgemeinere Bedeutung kaum erlangen. Die Lösungen entfärben sich nämlich unter Abscheidung fester Körper schon beim Kochen oder längerem Stehen. Beschleunigend wirkt dabei die Gegenwart freier Mineralsäure.

Verdünnte Säuren bewirken bei den Condensationsproducten der mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzamide die Spaltung in Ketone und primäres oder sekundäres Amin.

Gegen fixe Alkalien und Ammoniak sind die Condensationsproducte der monosubstituirten Amide beständig. Die Condensationsproducte der disubstituirten Amide

werden durch fixe Alkalien ebenfalls unter Bildung von Ketonen zerlegt, während Ammoniak an Stelle des abgespaltenen secundären Amins tritt und auf diese Weise Ketonamine erzeugt.

A. Ketone aus monosubstituirten Dialkylamidobenzamiden.

Tetramethyldiamidobenzophenon: 10 kg Dimethylamidobenzanilid 18 kg Dimethylanilin und 8,5 kg Phosphoroxychlorid werden vorsichtig 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt; es muss namentlich darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht durch zu schnelles Anwärmen infolge plötzlich eintretender Reaction auf einmal in die Höhe geht, in welchem Falle leicht Bildung von Nebenproducten eintreten kann.

Eine gut geleitete Schmelze ist zähflüssig, gelbbraun und von schwachem Metallglanz. Die Zersetzung des gebildeten Condensationsproductes erfolgt mit verdünnten Säuren. Die Aufarbeitung kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden.

1. Der Kesselinhalt wird ungefähr mit dem 5fachen Volumen Wasser unter Zusatz von ca. 1 kg Salzsäure bei 50—70° C. digerirt, bis Alles zergangen ist; es wird hierauf mit noch dem 20 fachen Volumen Wasser vorsichtig verdünnt, ohne dass eine Abscheidung von Dimethylanilin stattfindet, neutralisirt und dann filtrirt, wobei das Keton als Rückstand bleibt.

Es zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 173—174°. Aus den Mutterlaugen wird anilinhaltiges Dimethylanilin gewonnen, welches wieder zur Darstellung des Benzokörpers Verwendung finden kann.

2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber und wird hier alkalisch mit directem Dampf behandelt, wobei zunächst alles Dimethylanilin entfernt wird und das Condensationsproduct in Gestalt seiner Base als fester körniger Rückstand bleibt.

Letztere wird von der alkalischen Brühe getrennt, gewaschen und nunmehr erst durch Behandlung mit Säure in Anilin und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Zu diesem Zwecke wird dieselbe bei ungefähr 50—70° in 50 l Wasser und 5 kg Salzsäure eingetragen; es entsteht zunächst eine intensive gelbrothe Lösung, die sich rasch wieder entfärbt und nun beim Verdünnen mit Wasser und vorsichtigem Neutralisiren mit Natron das gebildete Keton in Form eines krystallinischen Niederschlages abscheidet. Das Keton wird abfiltrirt, das Filtrat auf Anilin verarbeitet.

Tetraäthyldiamidobenzophenon: 10 kg Diäthylamidobenzanilid, 15 kg Diäthylanilin, 8,5 kg Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsproduct ebenso wie oben behandelt. Das Keton wird als halbfeste krystallinisch erstarrende Masse erhalten, die, aus Alkohol krystallisirt, den Schmelzpunkt 95° hat.

Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon: 10 kg Diäthylamidobenzanilid, 15 kg Dimethylanilin und 8,5 kg Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt nach der oben gegebenen Vorschrift verarbeitet. Das Keton fällt aus seiner sauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser oder Neutralisiren mit Alkali als halbfeste, schmierige Masse aus, die aber nach einiger Zeit erstarrt und aus Alkohol in gelblichen Krystallen erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 94° liegt.

Eine Verbindung von Dimethylamidobenzanilid und Diäthylanilin führt natürlich zu demselben Produkt, Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon; 10 kg Dimethylamidobenzanilid, 9 kg Methyldiphenylamin und 8 kg Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt nach der für Tetramethyldiamidobenzophenon gegebenen Vorschrift 1 (also mittelst Säure) verarbeitet. Das erhaltene Rohketon wird durch Umkrystallisiren aus Petroleumnaphta gereinigt. Schmutzigweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142°.

Die übrigen monosubstituirten Amide der Dimethylamido- und Diäthylamidobenzoësäure verhalten sich dem im obigen Beispiel vertretenen Dimethylamido- und Diäthylamidobenzanilid ganz analog. Es sind eine Reihe der sich bei Verarbeitung des Kesselinhalts mittelst Alkali (Vorschrift 2) ergebenden Basen, in denen verschiedene Amide vertreten sind, in reinem Zustande dargestellt und ihre Schmelzpunkte bestimmt.

Base des Condensationsproduktes aus Dimethylamidobenzanilid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 172°.

Base aus Diäthylamidobenzanilid und Di-

methylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 136 bis 137°.

Base aus Diäthylamidobenzanilid und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 124 bis 125°.

Base aus Dimethylamidobenzo-α-Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 225°.

Base aus Diäthylamidobenzo-α-Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 177 bis 178°.

Base aus Diäthylamidobenzo-α-Naphtylamin und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 157 bis 158°.

Base aus Dimethylamidobenzo-β-Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 179 bis 180°.

Base aus Diäthylamidobenzo-β-Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 163 bis 164°.

Base aus Diäthylamidobenzo-β-Naphtylamin und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 155°.

Base aus Dimethylamidobenzo-m-Xylidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 174 bis 175°.

Base aus Dimethylamidobenzo-o-Toluidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 173 bis 174°.

Base aus Dimethylamidobenzo-p-Toluidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 178°.

Base aus Dimethylamidobenzo-p-Dimethylphenylendiamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 178°.

Sämmtliche Basen sind in Alkohol schwer löslich.

B. Ketone aus disubstituirten Dialkylamidobenzamiden.

Tetramethyldiamidobenzophenon: 10 kg Dimethylamidobenzodiphenylamin, 12 kg Dimethylamin und 5 kg Phosphoroxychlorid werden unter den gleichen Vorsichtsmaassregeln, wie unter A angegeben, 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Das gebildete Condensationsprodukt zeigt Metallglanz und löst sich in Wasser wenig, in Alkohol reichlich mit schön karminrother Farbe; diese Lösungen färben gebeizte Baumwolle ähnlich wie Safranin, zersetzen sich aber nach einigem Stehen, sofort, wenn man etwas Mineralsäure hinzufügt.

Die Ueberführung des Condensationsproduktes in Tetramethyldiamidobenzophenon wird in der Weise bewerkstelligt, dass man den Kesselinhalt mit ungefähr dem 5fachen Volumen Wasser vermischt, ca. 1 kg Salzsäure hinzufügt und einige Zeit, bis alles zergangen ist, bei 50 bis 70° digerirt. Es wird dann mit ungefähr 20 Theilen Wasser verdünnt, alles etwa überschüssige Dimethylanilin mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt und hierauf das Ganze filtrirt, wobei das Keton, vermischt mit Diphenylamin, als Rückstand bleibt. Von letzterem wird es durch Waschen mit Alkohol oder Ausziehen mit Salzsäure getrennt. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 173 bis 174°.

Die Spaltung des Condensationsproduktes kann auch durch einstündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge erzielt werden, im übrigen geben beide Methoden gleich gute Resultate.

Tetraäthyldiamidobenzophenon: 10 kg Diäthylamidobenzoäthylanilin, 15 kg Diäthylanilin, 8 kg Phosphoroxychlorid werden ca. 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt in gleicher Weise, wie beim Tetramethyldiamidobenzophenon unter B angegeben ist, behandelt. Das abgeschiedene sekundäre Amin findet sich in diesem Falle in den Mutterlaugen neben Diäthylanilin vor.

Das Keton krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 95°.

Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon: 10 kg Dimethylamidobenzodiphenylamin, 10 kg Diäthylanilin und 5 kg Phosphoroxychlorid werden ca. 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt auf die oben beschriebene Weise zerlegt. Das Keton scheidet sich, vermischt mit Diphenylamin, ab und kann von diesem durch verdünnte Salzsäure getrennt werden; es wird aus den sauren Lösungen durch Neutralisiren mit Natron als halbfeste Masse gewonnen, die aus Naphta krystallisirt und bei 94 bis 95° schmilzt.

Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon: 10 kg Dimethylamidobenzomethylanilin, 7,5 kg Methyldiphenylamin, 8 kg Phosphoroxychlorid werden 2 bis 3 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt auf die oben beschriebene Weise mit verdünnter Salzsäure zerlegt.

Es wird eine harzige Abscheidung erhalten, die man mit heissem Benzol aus-

zieht. Die Auszüge setzen beim Erkalten und Eindampfen das Keton krystallinisch ab; es schmilzt bei 141 bis 142°.

Patent-Anspruch:

1. Verfahren zur Darstellung von Chloriden der
   A. monosubstituirten Dialkylamidobenzamide: Dimethylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, -m-Xylidid. -p-Dimethylphenylendiamin, -m-Phenylendiamin, -Benzidin, -α-Naphtylamin, -β-Naphtylamin, Diäthylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, -α-Naphtylamin, -β-Naphtylamin;
   B. disubstituirten Dialkylamidobenzamide: Dimethylamidobenzo, -Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin, -α-Phenylnaphtylamin, -β-Phenylnaphtylamin, Diäthylamidobenzo-Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin, darin bestehend, dass man auf diese Körper Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor einwirken lässt.
2. Darstellung von Condensationsprodukten aus den unter 1. beanspruchten Chloriden mit den tertiären Basen: Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyldiphenylamin, aus welchen Condensationsprodukten durch Behandlung mit verdünnten Säuren bezw. Alkalilösungen die entsprechenden Ketone, nämlich: Tetramethyldiamidobenzophenon, Tetraäthyldiamidobenzophenon, Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon, Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon, erhalten werden.

Vergl. D. R. P. 41751. B. I. S. 44.

No. 45806. Kl. 22. KALLE & Co. in BIEBRICH a. Rh.

Verfahren zur Darstellung von mono- und dialkylirten Amidobenzhydrolen.

Vom 8. Juni 1888 ab.

Ausgelegt d. 16. Juli 1888. — Ertheilt d. 7. November 1888.

Die einzige bisher bekannt gewordene Methode zur Gewinnung von alkylirten Amidobenzhydrolen ist die der Reduction der entsprechenden Ketonbasen. Auf diesem Wege geschieht die Darstellung der tetraalkylirten Diamidobenzhydrole nach dem Patent No. 27032.

Das vorliegende Verfahren zur Darstellung solcher Hydrolbasen beruht auf der direkten Vereinigung gleicher Moleküle der aromatischen Aldehyde mit aromatischen Aminen z. B.

$$C_6H_5 - CHO + C_6H_5 - N(CH_3)_2 =$$
$$C_6H_5 - CH(OH) - C_6H_4 - N(CH_3)_2$$

Während die aromatischen Aldehyde mit den aromatischen Basen bei Gegenwart von Chlorzink oder anderen wasserentziehenden Mitteln Leukobasen des Triphenylmethans liefern, indem 1 Molekül des Aldehyds mit 2 Molekülen der Base in Reaktion tritt, findet eine Vereinigung des Aldehyds und der Base zu gleichen Molekülen statt, wenn die Basen mit den Aldehyden in Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren erwärmt werden. Die Verwendung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure als Condensationsmittel ergab das günstigste Resultat. Die Hydrolbildung findet nur statt, wenn ein Ueberschuss von Säure angewendet wird; derselbe darf ebenso wie die Verdünnung innerhalb weiter Grenzen schwanken. So genügen 5 Theile Salzsäure auf 1 Theil Aldehyd, um bei Gegenwart eines Amins die Bildung der Hydrolbasen herbeizuführen; doch ist es zur Erzielung reiner Producte zweckmässig, einen grösseren Ueberschuss zu wählen, nämlich auf 1 Theil Aldehyd 20 Theile Salzsäure (21° B.) oder 20 Theile Schwefelsäure (66° B.), welche mit ungefähr demselben Gewicht Wasser verdünnt ist.

Die Hydrolbasen sind die direkten Einwirkungsprodukte der Aldehyde auf die Amine und verdanken ihre Entstehung nicht etwa einer Spaltung zuerst gebildeter Leukobasen.

Darstellung des p-Nitrodimethylamidobenzhydrols.

15,1 kg p-Nitrobenzaldehyd, 12,1 kg Dimethylanilin, 300 kg Salzsäure (21° B.) werden ca. 40 Stunden lang auf 100° erhitzt. Alsdann wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und die Flüssigkeit nach

dem Erkalten filtrirt. Die Lösung wird neutralisirt und das in gelben Flocken abgeschiedene p-Nitrodimethylamidobenzhydrol abfiltrirt. Die reine Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Das p-Nitrodimethylamidobenzhydrol liefert bei der Reduction unsymmetrisches Dimethyldiamidobenzhydrol, welches eine dem von Michler und Dupertuis (Ber. IX. 1900) beschriebenen Tetramethyldiamidobenzhydrol sehr ähnliche Verbindung ist und mit diesem Körper die Eigenschaft gemein hat, sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe zu lösen.

Sowohl aus dem p-Nitrodimethylamidobenzhydrol als auch aus dem Dimethyldiamidobenzhydrol werden bei der Condensation mit primären, secundären und tertiären Aminen Derivate des Triphenylmethans erhalten. So entsteht aus p-Nitrodimethylamidobenzhydrol und Dimethylanilin das von O. Fischer (Ber. XIV, 2526) beschriebene bei 176—177° schmelzende p-Nitroleukomalachitgrün. Die aus p-Nitrodimethylamidobenzhydrol gewonnenen Nitroleukobasen gehen bei der Reduction in die entsprechenden Amidoverbindungen über, welche mit den durch Condensation des Dimethyldiamidobenzhydrols mit den gleichen Aminen entstehenden Basen identisch sind. Die Leukobasen liefern bei der Oxydation Farbstoffe; die aus den Nitroleukobasen entstehenden färben grün, die aus den Amidoleukobasen rothviolett bis rein blau.

Dargestellt wurden folgende Hydrolbasen:

Aus 15,1 kg p-Nitrobenzaldehyd und 12,1 kg Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 95° laut vorhergehendem Beispiel und in entsprechender Behandlung;

aus 15,1 kg p-Nitrobenzaldehyd und 14,9 kg Diäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 92°

aus 15,1 kg p-Nitrobenzaldehyd und 10,7 kg Monomethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 108°

aus 15,1 kg p-Nitrobenzaldehyd und 12,1 kg Monoäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 99°

aus 15,1 kg m-Nitrobenzaldehyd und 12,1 kg Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 74°

aus 15,1 kg m-Nitrobenzaldehyd und 14,9 Diäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 65°

aus 10,6 kg Benzaldehyd und 12,1 kg Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 70°

Diese Hydrolbasen sind sämmtlich in Wasser unlösliche, in Alkohol aber sehr leicht lösliche krystallisirte Körper. Die Hydrolbasen aus Benzaldehyd sind farblos, die aus den nitrirten Benzaldehyden gelb gefärbt. Mit Säuren liefern sie sämmtlich in der Kälte farblose Lösungen, welche beim Erwärmen gelb werden. Mit Aminen lassen sie sich leicht zu Leukobasen des Triphenylmethans vereinigen.

Patentanspruch:

Herstellung alkylirter Benzhydrole durch Condensation aromatischer Aldehyde mit secundären und tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren, und zwar von p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin, p-Nitrobenzaldehyd mit Diäthylanilin, p-Nitrobenzaldehyd mit Monomethylanilin, p-Nitrobenzaldehyd mit Monoäthylanilin, m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin, m-Nitrobenzaldehyd mit Diäthylanilin, Benzaldehyd mit Dimethylanilin.

Diese interessante Reaction hat vorläufig noch keine technische Wichtigkeit, da sich die Bildung der Benzhydrolbasen glatt nur bei einigen substituirten Benzaldehyden, namentlich p-Nitrobenzaldehyd vollzieht.

Auf der vorausgehenden Bildung derartiger Verbindungen beruht offenbar auch die directe Entstehung unsymmetrisch substituirter Diamidotriphenylmethanderivate nach dem Verfahren des folgenden D. R. P. 48928, das übrigens ebenfalls wohl noch keine praktische Bedeutung besitzt.

No. 48928. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidotriphenylmethanderivaten und von Sulfosäuren derselben.

Vom 12. Januar 1889 ab.

Ausgelegt d. 2. Mai 1889. — Ertheilt d. 7. August 1889.

Bei den tetraalkylirten Farbstoffrepräsentanten der Bittermandelölgrünreihe glauben die Erfinder das allgemein gültige Gesetz aufgefunden zu haben, dass die tinctorielle Kraft der einzelnen Farbstoffe nicht allein in umgekehrter, sondern sogar in hyperbolischer Proportion zur Grösse des Moleculargewichtes wächst. Dieser Umstand legte speciell bei den unter dem Namen „Säuregrün" zu besonderer technischer Bedeutung gelangten, durch Condensation von Benzaldehyd mit Aethylbenzylanilin und Methylbenzylanilin erhaltenen Farbstoffen den Gedanken nahe, Versuche anzustellen, welche die Darstellung niedriger molecularer Farbstoffe ermöglichten, ohne dass die werthvollen tinctoriellen Eigenschaften der ersteren verloren gingen.

Es galt zunächst, eine der beiden Benzylgruppen durch die Methyl- oder Aethylgruppe zu ersetzen.

Erfinder liessen zu diesem Zweck 1 Molecül Benzaldehyd gleichzeitig auf 1 Molecül Dimethylanilin und 1 Molecül Methylbenzylanilin bei Gegenwart wasserentziehender Mittel einwirken; dabei stellte sich das auffallende Resultat heraus, dass nicht, wie man hätte erwarten sollen, zuerst das Dimethylanilin im Sinne der Bildung von Tetramethyl - Diamidotriphenylmethan und später das Methylbenzylanilin im Sinne der Bildung von symmetrischem Dimethyldibenzyl-Diamidotriphenylmethan in Reaction trat, sondern dass die intermediäre Base, das Trimethylbenzyl-Diamidotriphenylmethan in ganz überwiegender Menge entstanden war.

Es ergab sich hieraus eine einfache Darstellungsmethode der durch das obige Beispiel charakterisirten intermediären Basen durch gleichzeitige Einwirkung von Benzaldehyd auf zwei verschiedene tertiäre Alkylaniline bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, wobei es gleichgültig ist, ob die Vereinigung derselben durch Benzaldehyd genau in dem molecularen oder einem von dem molecularen abweichenden Verhältniss bewerkstelligt wird.

Durch Sulfoniren der nach dem neuen Verfahren dargestellten Basen und Oxydation der entstandenen Sulfosäuren gelangt man zu werthvollen neuen Farbstoffsulfosäuren, von denen die beiden technisch am meisten wichtigen, nämlich das Trimethylbenzyl-D*)-Derivat und das asymmetrische Dimethyldibenzyl-D-Derivat, als Beispiele dienen mögen.

I. In eine im emaillirten Kessel befindliche Mischung von 121 kg Dimethylanilin und 197 kg Methylbenzylanilin werden unter äusserer Abkühlung allmälig 220 kg 66er Schwefelsäure eingetragen, sodann bei gewöhnlicher Temperatur 106 kg Benzaldehyd zugefügt. Der emaillirte Kessel wird nun in ein Oelbad gesetzt und unter gutem Rühren die Temperatur im Innern allmälig auf 120—130° C. gesteigert und einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die fertige Schmelze wird in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst und mit 40 kg Soda versetzt, wobei sich das in geringer Menge nebenbei gebildete symmetrische Dimethyldibenzyl - D. ausscheidet. Nach dem Abschöpfen desselben wird die schwefelsaure Lösung zur Entfernung des ebenfalls in geringer Menge vorhandenen Tetramethyl-D. mit Sulfatlösung versetzt, durch welche das Trimethylbenzyl-D. ausfällt, während Tetramethyl-D. in Lösung bleibt. Die Ausbeute an der intermediären Base, welche das Hauptproduct der Reaction bildet, beträgt 70—75% der Gesammtausbeute. Dieselbe stellt nach dem Auskochen mit Wasser eine schwach grün gefärbte harzige Masse dar, die in einer kupfernen Dampfschale getrocknet wird. Um sie zu sulfuriren, werden 20 kg Trockensubstanz in 100 kg Schwefelsäure (20% Anhydrid) eingetragen, wobei eine Temperatur von 30° C. nicht überschritten wird. Nach erfolgter Lösung ist die Sulfurirung beendigt; die Masse wird in die zehnfache Menge Wasser eingetragen, sodann gekalkt, wobei das Kalksalz der

*) D = Diamidotriphenylmethan.

Leukosulfosäure in Lösung geht. Die Lösung wird durch eine Filterpresse gedrückt und bis auf 150 kg eingedampft. Sodann wird mit so viel Soda versetzt, als zur Umsetzung in Natronsalz erforderlich ist, und nochmals filtrirt.

Um zu oxydiren, versetzt man mit 60 kg Salzsäure (10 %), erwärmt auf ca. 30° C., wobei die etwa ausgeschiedene Leukosulfosäure wieder in Lösung geht, und trägt in das Gemisch unter gutem Rühren 12 kg Bleisuperoxyd ein, welches zuvor mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt wurde. Die entstandene Farbstofflösung wird mit 12 kg Sulfat versetzt, um das Blei zu fällen, filtrirt und zur Trockene verdampft, wobei der Farbstoff als kupferglänzende Masse zurückbleibt, welche gemahlen und so in den Handel gebracht wird.

Das Natronsalz der Leukosulfosäure ist in Wasser leicht löslich; seine wässerige Lösung giebt mit Essigsäure keinen Niederschlag, während stärkere Säuren, wie Schwefel- oder Salzsäure, in der Kälte Fällung der freien Sulfosäure bewirken, die beim Erwärmen wieder verschwindet. Die Farbstoffsulfosäure zeigt blaugrüne Nüance und zieht auf Wolle langsamer als die gewöhnlichen Säuregrüns, wodurch das Egalisiren erleichtert ist.

II. Eine Mischung von 273 kg Dibenzylanilin und 121 kg Dimethylanilin wird unter Zusatz von 220 kg 66er Schwefelsäure mit 106 kg Benzaldehyd condensirt in der bei Beispiel I. beschriebenen Weise.

Die fertige Schmelze wird in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst, wobei sich das Tetrabenzyl-D als unlösliche Decke auf der Oberfläche abscheidet, welche abgeschöpft wird. Die zurückbleibende Lösung wird mit Soda neutralisirt und aus dem erhaltenen Basengemenge das Tetramethyl-D durch wiederholtes Auskochen mit stark verdünnter Schwefelsäure entfernt. Hierbei bleibt die asymmetrische Base, welche circa $^2/_3$ der Gesammtausbeute darstellt, als schwach gelblich gefärbtes pellucides Harz zurück, das in einer kupfernen Dampfschale getrocknet wird. Die Sulfurirung und Oxydation geschieht genau in der bei Beispiel I. beschriebenen Weise.

Das Natronsalz der Leukosulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich; in seiner wässerigen Lösung wird auch in der Kälte weder durch Essigsäure noch durch Mineralsäuren Fällung der freien Sulfosäure bewirkt. Die Farbstoffsulfosäure zeigt extrem blaugrüne Nüance, sie zieht im Gegensatz zu der im Beispiel I. beschriebenen auf Wolle ebenso rasch und vollkommen, wie das unter dem Namen Säuregrün bekannte isomere symmetrische Product des Handels, von dem sie sich nur durch wesentlich blauere Nüance unterscheidet.

Selbstverständlich können die bei obigen zwei Beispielen angegebenen Verhältnisse und Temperaturen in gewissen Grenzen variirt, auch können zur Condensation statt Schwefelsäure wasserfreie Oxalsäure, Chlorzink und ähnlich wirkende Condensationsmittel, zur Sulfurirung schwächere Säuren bei entsprechend höheren Temperaturen, sowie zur Oxydation an Stelle von Bleisuperoxyd und Salzsäure: Braunstein und Kaliumpermanganat in Verbindung mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure benutzt werden.

Ausser den in den Beispielen I. und II. beschriebenen haben ferner folgende Basen technisch brauchbare Resultate geliefert: asymmetrisches Diäthyldibenzyl-D, Dimethyläthylbenzyl-D, Diäthyl-methylbenzyl-D, Triäthylbenzyl-D, Methyl-äthyl-dibenzyl-D, Methyläthylmethylbenzyl-D und Methyläthyläthylbenzyl-D.

Ihre Darstellung und Weiterverarbeitung geschieht in analoger Weise, wie bei den Beispielen I. und II.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidotriphenylmethan-Derivaten, und zwar: Trimethylbenzyl - Diamidotriphenylmethan, Triäthylbenzyl-D, asymmetrisches Dimethyldibenzyl - D, asymmetrischem Diäthyldibenzyl - D, Dimethyl - äthylbenzyl - D, Diäthyl-methylbenzyl - D, Methyläthyldibenzyl-D, Methyläthyl-methylbenzyl-D, Methyläthyl - äthylbenzyl - D, darin bestehend, dass Benzaldehyd auf ein Gemisch von zwei verschiedenen tertiären Aminen in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels einwirkt, wobei unter tertiären Aminen folgende verstanden werden: Dimethyl-, Diäthyl- und Dibenzylanilin, Methyläthylanilin, Methylbenzylanilin und Aethylbenzylanilin.

2. Ueberführung der in Anspruch 1. genannten, unsymmetrisch substituirten Diamidotriphenylmethan - Derivate in Farbstoffsulfosäuren durch Behandeln derselben mit sulfurirenden Mitteln, wie concentrirte Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder Monochlorhydrin und nachherige Oxydation mit Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat oder Braunstein.

Fr. P. 195565. E. P. 1889 No. 1046. Vergl. das vorhergehende D. R. P. 45806.

No. 54113. Kl. 22. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in PARIS.

Verfahren zur Darstellung von grünlichblauen Farbstoffen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und p-Toluidin.

Vom 16. August 1889 ab.
Ausgelegt d. 2. Juni 1890. — Ertheilt d. 24. September 1890.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zur Darstellung von sauren Farbstoffen, deren Nüance zwischen grünlichblau und bläulichgrün liegt. Das Verfahren besteht darin, dass man Tetramethyldiamidobenzhydrol in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit p-Toluidin condensirt und die so erhaltenen Leukobasen benzylirt, sulfurirt und oxydirt.

Beispiel I. Man erhitzt 27 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol mit 21 kg salzsaurem p-Toluidin und 22 kg Salzsäure von 20° Bé. etwa 24 Stunden hindurch auf dem Wasserbade, bis alles Hydrol umgebildet ist. Die Umbildung des Hydrols ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit neutralisirt, keine blaue Färbung mehr zeigt.

Man neutralisirt mit Natriumcarbonat, treibt mit Wasserdampf den Ueberschuss an p-Toluidin aus und sammelt die in dieser neutralisirten Flüssigkeit unlösliche Leukobase (Schmelzpunkt 180°).

Beispiel II. Man erhitzt 27 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol, 12 kg p-Toluidin und 320 kg (66° Bé.) Schwefelsäure einen oder zwei Tage hindurch auf 30° C. Nach dem vollständigen Verschwinden des Benzhydrols sättigt man mit Natriumcarbonat und erhält die in dieser gesättigten Flüssigkeit unlösliche Leukobase (Schmelzpunkt 160°), nachdem man den Ueberschuss an p-Toluidin durch Wasserdampf entfernt hat.

Diese beiden Leukobasen (von verschiedener Constitution), welche sich insofern unterscheiden, als sie nach der Oxydation verschiedene Farbstoffe geben, können wie alle Leukobasen direct oxydirt werden. Die Erfinder ziehen es vor, dieselben durch Benzyliren, Sulfuriren und Oxydiren in Farbstoffe umzuwandeln, welche Wolle im sauren Bade färben.

56 kg der nach Beispiel I oder II erhaltenen Leukobase werden mit 26 kg Benzylchlorür, 22 kg Natriumcarbonat und 200 l Wasser am Rückflusskühler erhitzt. Das überschüssige Benzylchlorür wird mittelst Wasserdampfes ausgetrieben und die dibenzylirte Base im Zustande von Sulfat getrocknet.

Die dibenzylirte Base ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol. Die beiden in den Beispielen I und II bezeichneten Leukobasen geben dieselbe dibenzylirte Verbindung.

Alsdann erhitzt man 50 kg des Sulfats dieser benzylirten Leukobase in 250 kg rauchender Schwefelsäure, bis eine Probe in heissem Wasser leicht löslich ist. Man lässt hierauf in Wasser einlaufen, neutralisirt die überschüssige Säure, verwandelt in das Natriumsalz und oxydirt in der Kälte mit 50 kg Bleisuperoxyd und 62 kg Salzsäure von 20° Bé.

Man erhält so eine Flüssigkeit, welche man concentriren und in dieser Form in den Handel bringen kann, oder aus welcher man mittelst Natriumbisulfats den Farbstoff in Gestalt einer zum Trocknen geeigneten Paste fällen kann.

Die auf diese Art erhaltenen Farbstoffe sind grünlichblau, sehr löslich in Wasser und färben die Wolle im sauren Bade.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von grünlichblauen Farbstoffen, darin bestehend, dass man Tetramethyldiamidobenzhydrol entweder in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit p-Toluidin condensirt und diese erhaltenen Leukobasen benzylirt, sulfurirt und oxydirt.

Der Eintritt des Methankohlenstoffatom's erfolgt bei obigen Condensationen offenbar in der Orthostellung zur Amidogruppe des Paratoluidins etc., wie es auch nach O. Fischer und A. Fraenkel bei der Bildung von Amidotriphenylmethan aus Benzhydrol und Anilin Ann. 241 S. 362 der Fall ist. Die betreffenden Farbstoffe wären dann als Homologe des o-Amido-Malachitgrün's (O. Fischer u. R. Schmidt. Ber. XVII 1891) zu betrachten.

No. 46384. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

Vom 18. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 20. September 1888. — Ertheilt d. 9. Januar 1889.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Verfahren bezwecken die Darstellung von grünen und blaugrünen Farbstoffen, welche als Derivate des m-Oxydiamidotriphenylmethans

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . OH\ [3] \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{cases}$$

zu betrachten sind.

Die Leukobasen der hierher gehörigen Farbstoffe werden dargestellt durch Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen (Ber. d. d. ch. Ges., XII, 802), Reduction und Ueberführung der Amidobasen in die entsprechenden Oxyverbindungen mittelst salpetriger Säure, oder indem man direct m-Oxybenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen condensirt.

Aus den so erhaltenen Leukobasen werden die zugehörigen Farbstoffe durch Oxydation mit Superoxyden gewonnen.

Die Sulfosäuren dieser Farbstoffe werden dargestellt durch Sulfuriren der erwähnten Leukobasen und Oxydation der Leukosulfosäuren oder durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Farbstoffe selbst.

Auch die entsprechenden ätherificirten Verbindungen, welche sich vom m-Methoxy- oder m-Aethoxydiamidotriphenylmethan ableiten, sind dargestellt worden.

Die Sulfosäuren der erwähnten Farbstoffe zeichnen sich vor den im Handel befindlichen verschiedenen Arten von „Säuregrün" durch besondere Lichtechtheit und namentlich durch besondere Waschechtheit aus.

I.

A. Verfahren zur Ueberführung von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen in die entsprechenden m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane mittelst salpetriger Säure.

50 kg m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 35 kg Salzsäure (von 33 %) und 5000 l Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und langsam unter guter Rührung eine kalte Lösung von 8,9 kg Nitrit (von 96,5 %) zugegeben. Die entstandene Lösung von salzsaurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan wird langsam erwärmt, einige Zeit auf 60° erhalten, bis die Stickstoffentwickelung gelinde geworden ist, und dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung gekocht.

Die saure Lösung versetzt man bis zur schwach alkalischen Reaction mit Natronlauge, wodurch die m-Oxyleukobase als krystallinisches Pulver gefällt wird; sie wird abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet.

In ganz analoger Weise gestaltet sich die Herstellung der anderen m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (aus den m-Amidoleukobasen), welche ebenso wie die oben erwähnte Aethylverbindung relativ

stark basische Eigenschaften besitzen, also von:

m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases} C_6H_4.OH \\ [C_6H_4.N(CH_3)(C_2H_5)]_2 \end{cases},$$

unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(C_2H_5)_2 \end{cases},$$

m-Oxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan.

Etwas abweichend geschieht die Darstellung der m-Oxyleukobasen, welche schwächere basische Eigenschaften besitzen, wie z. B.

m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases} C_6H_4.OH \\ [C_6H_4.N(C_2H_5)(C_7H_7)]_2 \end{cases}.$$

35 kg m-Amidodibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ [C_6H_4.N(C_2H_5)(C_7H_7)]_2 \end{cases}$$

werden in 30 kg concentrirter Schwefelsäure und ca. 400 l Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und dazu langsam eine kalte Lösung von 4,7 kg Nitrit (von 96,6%) gegeben. Die Zersetzung der entstandenen Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser geschieht in der oben angegebenen Weise. Die gebildete m-Oxyleukobase fällt dabei zum grössten Theil krystallinisch aus; der noch gelöste Rest wird aus der Flüssigkeit durch Einrühren von Natriumsulfat abgeschieden. Die Oxyleukobase fällt als krystallinisches Pulver aus, das zur Entfernung anhaftender Säure etc. bis zur neutralen Reaction mit Wasser ausgekocht wird.

In analoger Weise werden bereitet:

m-Oxydibenzyldimethyldiamidotriphenylmethan,

m-Oxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan,

m-Oxydiäthyldiphenyldiamidotriphenylmethan.

B. Verfahren zur Darstellung von m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen durch Condensation von m-Oxybenzaldehyd mit tertiären aromatischen Basen.

Die Darstellung der Tetraäthylverbindung kann beispielsweise in der Art ausgeführt werden, dass man 20 kg Diäthylanilin, 8 kg concentrirte Schwefelsäure und 9 kg m-Oxybenzaldehyd in einem mit Rührer versehenen verbleiten Kessel dreimal 24 Stunden auf 130° erhitzt, die Schmelze darauf mit Natronlauge übersättigt, und das überschüssige Diäthylanilin mit Wasserdampf abtreibt. Die zurückbleibende Oxyleukobase wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet.

In ganz gleicher Weise erhält man nach diesem Verfahren die schon oben erwähnten Leukobasen, wenn man statt Diäthylanilin: Dimethylanilin, Methyläthylanilin, Aethylbenzylanilin, Methylbenzylanilin, Dimethyl-o-Toluidin, Diäthyl-o-Toluidin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin verwendet.

Die nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren dargestellten m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane sind in reinem Zustande farblose krystallinische Verbindungen; doch gelingt es schwer, dieselben ganz farblos zu erhalten, denn in Berührung mit Luft färben sie sich rasch. Die Basen lösen sich sehr leicht in Aether, Benzol und Toluol, etwas schwieriger in Alkohol und sind unlöslich in Wasser. Diese Oxyverbindungen sind in verdünnten Alkalien unlöslich.

II.

Verfahren zur Oxydation der m-hydroxylirten Leukobasen der Malachitgrünreihe.

Diejenigen m-Oxyleukobasen, welche sich infolge ihrer basischen Eigenschaften in verdünnten Mineralsäuren lösen, also die m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, welche sich einerseits vom m-Oxybenzaldehyd, andererseits vom Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Dimethyl-o-Toluidin und Diäthyl-o-Toluidin ableiten, lassen sich in verdünnter saurer Lösung mit Superoxyden in die entsprechenden Farbstoffe überführen. Man verfährt beispielsweise in folgender Art:

10 kg m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 8,8 kg Salzsäure von 30,8% gelöst, zu dieser Lösung wird, in Wasser aufgeschlämmt, die berechnete Menge von Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd hinzugefügt, der Farbstoff aus der filtrirten Lösung ausgesalzen und darauf durch Umkrystallisiren gereinigt. Man erhält so das Chlorhydrat der Farbbase in canthariden-farbenen glänzenden Nadeln, welche beim Trocknen kupferroth werden. Der Farbstoff färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle gelbgrün und zeichnet sich durch grosse Reinheit der Nüance aus.

III.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane.

Die m-hydroxylirten Leukobasen der allgemeinen Formel

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . OH \\ [C_6H_4 . N(Alk)_2]_2 \end{cases}$$

können durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden. Vortheilhafter, namentlich in Bezug auf die Reinheit der entstehenden Producte verwendet man jedoch an Stelle der gewöhnlichen Schwefelsäure rauchende Säure.

1. Beispiel: 30 kg m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 10% SO_3 gelöst und diese Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak klar gelöst wird. Die Reactionsmasse wird in Wasser eingegossen und die Lösung in bekannter Weise auf Kalksalze verarbeitet. Das Kalksalz bildet ein in Spiritus und in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Sulfosäuren bezw. deren Kalksalze von m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan.

2. Beispiel: Etwas abweichend gestaltet sich die Herstellung der Sulfosäuren derjenigen Leukobasen, welche in der Amidogruppe noch aromatische (also sulfurirbare) Reste, wie Benzyl, Phenyl, enthalten. Die hierher gehörigen Verbindungen sind m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydibenzyldimethyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiphenyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiphenyldimethyldiamidotriphenylmethan.

Die Sulfurirung dieser Leukobasen geschieht in der aus folgendem Beispiel ersichtlichen Weise:

30 kg m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine in Wasser kaum lösliche Sulfosäure. Die Lösung wird dann einige Stunden auf etwa 70° erwärmt, bis eine Probe von Wasser leicht und mit blauer Farbe gelöst wird und auch mit verdünntem Ammoniak eine rein blaue Lösung bildet von der Farbe einer verdünnten ammoniakalischen Kupferoxydlösung. Die Reactionsmasse wird dann in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Kalksalz verarbeitet.

IV.

Verfahren zur Oxydation der Leukosulfosäuren.

Aus den Kalksalzen der im Vorstehenden (unter III.) erwähnten Leukosulfosäuren werden durch Oxydation mit Superoxyden unter Anwendung der berechneten Menge von Mineralsäuren die entsprechenden Farbstoffe hergestellt.

Beispiel: 10 kg Kalksalz der Sulfosäure aus m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in ca. 300 l Wasser gelöst, dann wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt und die blaue Farbstofflösung zur Trockne verdampft.

Die neuen Farbstoffe sind kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, die sich sehr leicht mit blauer Farbe in Wasser lösen. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz überschüssiger Mineralsäuren grün gefärbt. Die blaue Farbe der wässerigen Lösung verschwindet nicht auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte, selbst nicht beim Kochen mit Ammoniak oder Sodalösung, und geht erst in Violett über beim Kochen mit Natronlauge. Dieses characteristische Verhalten

der neuen Farbstoffe, ihre grosse Beständigkeit gegen Alkalien begründet den technischen Fortschritt, welcher in der Auffindung dieser Farbstoffe liegt. Diese Verbindungen färben Wolle und Seide in saurem Bade blaugrün und sind durch grosses Egalisirungsvermögen ausgezeichnet; sie erreichen hierin die Sulfosäuren des Indigo. Infolge der Beständigkeit der Farbstoffe gegen Alkali sind die Färbungen (im Gegensatz zu den mit „Indigcarmin" erzielten) sehr waschecht.

V.

Verfahren zur Ueberführung der unter II. beschriebenen hydroxylirten Farbstoffe der Malachitgrünreihe in „Säurefarbstoffe".

Die unter II. beschriebenen Farbstoffe, nämlich die Sulfate oder Chlorhydrate von m - Oxytetramethyldiamidotriphenylcarbinol, m - Oxytetraäthyldiamidotriphenylcarbinol, symmetrischem m - Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylcarbinol, unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylcarbinol, m-Oxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylcarbinol, m-Oxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylcarbinol lassen sich durch Behandlung mit Schwefelsäure in „Säurefarbstoffe" verwandeln, welche mit den unter IV. beschriebenen Farbstoffen identisch sind. Man verfährt beispielsweise in folgender Art:

10 kg m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylcarbinol werden in 60 kg „Monohydrat" gelöst, und es wird die Lösung auf 50—60° erwärmt, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak mit blauer Farbe gelöst wird. Das Reactionsproduct wird darauf in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet.

VI.

Verfahren zur Darstellung der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane.

A. Die Methyl- und Aethyläther der genannten Oxyleukobasen können erhalten werden durch Condensation der tertiären aromatischen Amine mit den entsprechenden Alkyloxybenzaldehyden.

Man erhält z. B. das m-Methoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan mittelst m-Methoxybenzaldehyd (Ber. d. d. ch. Ges., XV, 2048), indem man 30 kg Diäthylanilin, 12 kg concentrirte Schwefelsäure und 13,5 kg m-Methoxybenzaldehyd dreimal 24 Stunden auf 130° erhitzt. Die Reactionsmasse wird danach mit Alkali übersättigt, mit Wasserdampf abgetrieben, die zurückbleibende Leukobase ausgekocht und schliesslich getrocknet.

In ganz gleicher Weise arbeitet man zur Gewinnung der äthoxylirten Leukobase mit m-Aethoxybenzaldehyd

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5\,[3], \\ CHO\,[1] \end{cases}$$

welcher ein farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Oel bildet vom Siedepunkt 245,5° (nicht corr., Bar. = 760 mm).

Statt Diäthylanilin wird zur Darstellung der entsprechenden Leukobasen bei sonst gleichem Verfahren Dimethylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Dimethyl-o-Toluidin, Diäthyl-o-Toluidin, Methyldiphenylamin und Aethyldiphenylamin verwendet.

B. Die bei vorstehend beschriebenem Verfahren entstehenden ätherificirten Verbindungen werden auch erhalten durch Methylirung bezw. Aethylirung der unter I. beschriebenen Oxyleukobasen der Malachitgrünreihe. Diese Oxyleukobasen werden zu diesem Zwecke mit der drei- bis vierfachen Menge Spiritus, Natron (1 Molecül) und überschüssigem Chlor-, Brom- oder Jodäthyl im Autoclaven oder am Rückflusskühler mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt.

Beispiel: 30 kg m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan, 20 kg Bromäthyl, 100 kg Spiritus und die berechnete Menge Natron werden 48 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Darauf wird der Spiritus und das überschüssige Bromäthyl abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und getrocknet.

Die m-methoxylirten und äthoxylirten Tetraalkyldiamidotriphenylmethane sind in der Wärme zähflüssige, in der Kälte spröde, pulverisirbare, harzartige Körper, welche wenig Neigung zum Krystallisiren zeigen, und infolge dessen schwer in ganz reinem Zustande zu erhalten sind; am leichtesten kann das m-Aethoxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan in kleinen farblosen Kryställchen erhalten werden. Diese Basen lösen sich leicht in Aether, Benzol und Toluol, weniger leicht in Spiritus. Gegen verdünnte Mineralsäuren verhalten sich die-

selben wie die nicht alkylirten Basen. Diejenigen, welche sich vom Dimethylanilin, Diäthylanilin, Aethylmethylanilin, Dimethyl-o-Toluidin, Diäthyl-o-Toluidin ableiten, sind relativ stärkere Basen, die sich leicht in verdünnten Mineralsäuren lösen, während diejenigen Basen, welche vom Methyl- und Aethylbenzylanilin, sowie vom Methyl- und Aethyldiphenylamin abstammen, kaum noch basische Eigenschaften zeigen.

VII.

Verfahren zur Sulfurirung der im vorhergehenden Abschnitt (VI) genannten methoxylirten und äthoxylirten Leukobasen.

Die Sulfurirung der m-methoxylirten und m-äthoxylirten Tetraalkyldiamidotriphenylmethane geschieht ganz in der nämlichen Weise wie die Ueberführung der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane in deren Sulfosäuren und alle unter III Beispiel 1 und 2, mitgetheilten Erfahrungen finden hierbei Anwendung. Die Natron- und Kalksalze bilden krystallinische, in reinem Zustande farblose Körper, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

VIII.

Umwandlung der Sulfosäuren der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane in die entsprechenden Sulfosäuren der Methoxy- und Aethoxyverbindungen durch Aetherificirung.

Die im vorigen Abschnitt (VII) erwähnten Sulfosäuren der methoxylirten und äthoxylirten Leukobasen können auch dargestellt werden durch Behandlung der unter III beschriebenen Kalk- oder Natronsalze der Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane mit Methyl- oder Aethylhalogeniden.

Beispiel: 30 kg Kalksalz der m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethansulfosäure, 20 kg Bromäthyl und 100 kg Spiritus werden 20 bis 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Bromäthyl und der Alkohol werden darauf abdestillirt. Die zurückbleibende (wässerige) Lösung wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf nach einigen Tagen die Leukosulfosäure der äthoxylirten Base zum grossen Theil auskrystallisirt. Dieselbe wird abgepresst und auf Kalksalz verarbeitet.

IX.

Verfahren zur Oxydation der unter VII und VIII genannten methoxylirten und äthoxylirten Leukosulfosäuren.

Zur Oxydation der Sulfosäuren aus den Methyl- und Aethyläthern der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (VII und VIII) findet das unter VI beschriebene Verfahren Anwendung.

Die Farbstoffe aus den Sulfosäuren der Methyl- und Aethyläther der m-Oxyleukobasen der Malachitgrünreihe sind in trockenem Zustande kupferrothe, metallglänzende Körper. Sie färben schöner, blauer und eben so echt wie die oben (IV) beschriebenen Säurefarbstoffe aus den Oxyleukobasen.

Sie verhalten sich gegen Alkalien und Säuren ebenso wie die nicht ätherificirten (Oxy-) Farbstoffe.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen:
   a) Verfahren zur Darstellung von m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . OH\,[3] \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2, \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases}$$

   m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan, m-Oxydimethyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiäthyldiphenyldiamidotriphenylmethan, darin bestehend, dass man zur verdünnten kalten sauren Lösung der entsprechenden m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane Natriumnitrit (1 Molecül) zufügt und durch Erwärmen der Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung den Ersatz von Amid durch Hydroxyl bewirkt;
   b) Verfahren zur Darstellung der vorstehend genannten m-Oxytetraalkyl-

diamidotriphenylmethane, darin bestehend, dass man m-Oxybenzaldehyd in Gegenwart wasserentziehend wirkender Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink, auf 2 Molecüle von Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Dimethyl-o-Toluidin, Diäthyl-o-Toluidin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin in der Wärme einwirken lässt.

2. Verfahren zur Ueberführung der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, welche sich in verdünnten Mineralsäuren lösen, nämlich von m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan in Farbstoffe, darin bestehend, dass man in die verdünnte salzsaure oder schwefelsaure Lösung ein geeignetes Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd, einträgt und aus der so entstehenden Farbstofflösung den Farbstoff durch Verdampfen oder Fällen mit Kochsalz abscheidet.

3. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der im Anspruch 1 genannten Leukobasen, darin bestehend, dass man auf diese Leukobasen Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt.

4. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die Sulfosäuren von m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan, m-Oxydimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiäthyldiphenyldiamidotriphenylmethan mittelst Superoxyden (Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Bariumsuperoxyd) oder ähnlich wirkenden Agentien oxydirt.

5. Verfahren zur Darstellung dieser Säurefarbstoffe durch Ueberführung der im Anspruch 2 genannten Farbstoffe in Sulfosäuren, bestehend in der Behandlung dieser Farbstoffe der Oxymalachitgrünreihe mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure.

6. Verfahren zur Darstellung der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, und zwar:
   a) durch Condensation von m-Methoxybenzaldehyd oder m-Aethoxybenzaldehyd mit den im Anspruch 1. b) genannten tertiären aromatischen Aminen unter Mitwirkung wasserentziehender Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink;
   b) durch Einwirkung von Methyl- und Aethylhalogeniden auf die im Patent-Anspruch 1 genannten m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane.

7. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren dieser Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (Anspruch 6) durch Behandlung der Alkyläther mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure.

8. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane durch Behandlung eines Salzes der im Anspruch 3 genannten Sulfosäuren mit Methyl- und Aethylhalogeniden.

9. Verfahren zur Ueberführung der Sulfosäuren der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (Anspruch 7) in echte Farbstoffe, bestehend in der Oxydation derselben mit Superoxyden: Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd.

A. P. 412613, 412615 reissue 11077. (A. Hermann A. to Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) E. P. 1888 No. 12796. Fr. P. 192777, 192743. 192807. 193554.

No. 50286. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

Zusatz zu No. 46384 vom 18. August 1888.

Vom 28. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 16. Mai 1889. — Ertheilt d. 27. November 1889.

Es ist eine Reihe anderer Körper aufgefunden worden, welche gleichfalls Abkömmlinge des m-Oxydiamidotriphenylmethans sind und deren Sulfosäuren wie die im Hauptpatent No. 46384 beschriebenen Säurefarbstoffe durch sehr werthvolle Eigenschaften ausgezeichnet sind. Die Methoden zur Darstellung dieser neuen Körper sind die nämlichen wie die im Hauptpatent beschriebenen.

In der angeführten Patentschrift ist unter IA ein Verfahren zur Herstellung von m-Oxytetralkyldiamidotriphenylmethanen beschrieben, bestehend in der Umwandlung der m-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethane in die entsprechenden Oxyleukobasen mittelst salpetriger Säure. In der angegebenen Weise sind weiter folgende Basen dargestellt worden: m-Oxytrimethylbenzyldiamidotriphenylmethan

$$CH \begin{cases} C_6H_4 - OH\,(m) \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 - N(CH_3)(C_7H_7) \end{cases},$$

m-Oxytriäthylbenzyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydimethyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan

$$CH \begin{cases} C_6H_4 - OH\,(3) \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 - N(C_2H_5)(C_7H_7) \end{cases},$$

m-Oxydiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan, m-Oxyäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch)

$$CH \begin{cases} C_6H_4 - OH\,(m) \\ C_6H_4 - N(CH_3)(C_7H_7) \\ C_6H_4 - N(C_2H_5)(C_7H_7) \end{cases},$$

m-Oxymethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan

$$CH \begin{cases} C_6H_4 - OH\,(m) \\ C_6H_4 - N(CH_3)(C_2H_5), \\ C_6H_4 - N(CH_3)(C_7H_7) \end{cases}$$

m-Oxymethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch)

$$CH \begin{cases} C_6H_4 - OH\,(m) \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 - N(CH_2 - C_6H_5)_2 \end{cases},$$

m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch), m-Oxyäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch)

$$CH \begin{cases} C_6H_4 - OH \\ C_6H_4 - N(CH_3)(C_2H_5) \\ C_6H_4 - N(CH_2 - C_6H_5)_2 \end{cases}.$$

Diese nämlichen Basen werden auch erhalten unter Anwendung des in der Hauptpatentschrift No. 46384 unter IB beschriebenen Verfahrens zur Condensation tertiärer aromatischer Basen mit m-Oxybenzaldehyd und zwar indem man bei Gegenwart wasserentziehender Agentien in Wechselwirkung bringt.

1 Moleculargewichtstheil m-Oxybenzaldehyd mit je:

1 Mol. Dimethylanilin + 1 Mol. Methylbenzylanilin,
1 „ Diäthylanilin + 1 Mol. Aethylbenzylanilin,
1 „ Dimethylanilin + 1 Mol. Aethylbenzylanilin,
1 „ Diäthylanilin + 1 Mol. Methylbenzylanilin,
1 „ Methylbenzylanilin + 1 Mol. Aethylbenzylanilin,
1 „ Aethylmethylanilin + 1 Mol. Methylbenzylanilin,
1 „ Methyläthylanilin + 1 Mol. Aethylbenzylanilin,
1 „ Dimethylanilin + 1 Mol. Dibenzylanilin,
1 „ Diäthylanilin + 1 Mol. Dibenzylanilin,
1 „ Aethylmethylanilin + 1 Mol. Dibenzylanilin.

Bei diesen Condensationen entstehen un-

symmetrisch substituirte Leukobasen, wie dies aus dem im Hauptpatent von unsymmetrischem m-Nitro-, m-Amido- und m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases} C_6H_4 - R\,(m) \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 - N(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

Angegebenen hervorgeht.

Die neuen Basen sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den in der Hauptpatentschrift beschriebenen m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen vollständig ähnlich.

Die Ueberführung der im Vorstehenden aufgezählten Leukobasen in Leukosulfosäuren geschieht nach dem im Patent No. 46384 unter III, Beispiel 2 angegebenen Verfahren, und zur Oxydation dieser Leukosulfosäuren wird nach den in diesem Patent unter IV gemachten Angaben verfahren.

Die neuen Farbstoffe sind kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, die sich in Wasser leicht mit blauer Farbe lösen und deren Lösung gegen Mineralsäuren, kohlensaure und ätzende Alkalien das im Hauptpatent angegebene charakteristische Verhalten zeigt. Die neuen Farben färben Wolle und Seide in saurem Bade sehr gleichmässig blaugrün und die Färbungen sind sehr widerstandsfähig gegen den Einfluss der Seife und des Lichtes.

Patent-Ansprüche:

I. Verfahren zur Darstellung von Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen:

A. Verfahren zur Darstellung von:

m-Oxytrimethylbenzyl-	diamidotriphenylmethan	(symmetrisch)
m-Oxytriäthylbenzyl-		
m-Oxydimethyläthylbenzyl-		
m-Oxydiäthylmethylbenzyl-		
m-Oxyäthylmethyldibenzyl-		
m-Oxymethyläthylmethylbenzyl-		
m-Oxymethyläthyläthylbenzyl-		
m-Oxydimethyldibenzyl-		(unsymmetrisch)
m-Oxydiäthyldibenzyl-		
m-Oxyäthylmethyldibenzyl-		

darin bestehend, dass man in dem im Hauptpatent No. 46384 unter IA beanspruchten Verfahren an Stelle der dort aufgezählten Basen die den hier genannten m-Oxyleukobasen der Malachitgrünreihe entsprechenden m-Amidoleukobasen verwendet.

B. Verfahren zur Darstellung der vorstehend genannten m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, darin bestehend, dass man nach dem im Hauptpatent unter IB beanspruchten Verfahren m-Oxybenzaldehyd in Gegenwart von wasserentziehend wirkenden Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink, einwirken lässt auf 1 Moleculargewichtstheil Dimethylanilin + 1 Moleculargewichtstheil Methylbenzylanilin:

1 Mol. Diäthylanilin + 1 Mol. Aethylbenzylanilin,
1 „ Dimethylanilin + 1 Mol. Aethylbenzylanilin,
1 „ Diäthylanilin + 1 Mol. Methylbenzylanilin,
1 „ Methylbenzylanilin + 1 Mol. Aethylbenzylanilin,
1 „ Aethylmethylanilin + 1 Mol. Methylbenzylanilin,
1 „ Methyläthylanilin + 1 Mol. Aethylbenzylanilin,
1 „ Dimethylanilin + 1 Mol. Dibenzylanilin,
1 „ Diäthylanilin + 1 Mol. Dibenzylanilin,
1 „ Aethylmethylanilin + 1 Mol. Dibenzylanilin.

II. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der in Anspruch I genannten Leukobasen, darin bestehend, dass man das im Hauptpatent No. 46384 unter III beanspruchte Verfahren auf die hier unter Anspruch I genannten Leukobasen anwendet.

III. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die Sulfosäuren der unter I aufgezählten Leukobasen nach Verfahren IV des Hauptpatentes No. 46384 oxydirt.

Vergl. D. R. P. 48928 S. 28.

No. 48523. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

Vom 13. October 1888 ab.
Ausgelegt d. 1 April 1889. — Ertheilt d. 17. Juli 1889.

In der Patentschrift No. 46 384 ist eine Reihe von Farbstoffen beschrieben, welche als Derivate des m-Oxydiamidotriphenylmethans

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . OH\ (m) \\ C_6H_4 . NH_2\ (p) \\ C_6H_4 . NH_2\ (p) \end{cases}$$

zu betrachten sind, und es ist dort besonders betont, dass die Sulfosäuren der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylcarbinole

$$C(OH) \begin{cases} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . N(Alk)_2 \\ C_6H_4 . N(Alk)_2 \end{cases}$$

werthvolle Eigenschaften besitzen. Solche Sulfosäuren wurden erhalten durch Ausführung folgender Operationen:

1. Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit 2 Molecülen eines tertiären aromatischen Amins (Ber. d. d. ch. Ges. XII 802),
2. Reduction der m-Nitroleukobase zu m-Amidoleukobase,
3. Behandlung der m-Amidoleukobase mit salpetriger Säure,
4. Sulfurirung der gebildeten m-Oxyleukobase und Oxydation der Leukosulfosäure.

Ebenfalls sehr echte Säurefarbstoffe erhält man, wenn man direct die durch Operation 2 dargestellten m-Amidoleukobasen sulfurirt und die Leukosulfosäuren darauf oxydirt. Dieselben Säurefarbstoffe werden auch gewonnen durch Oxydation der m-Amidoleukobasen und nachheriges Sulfuriren der gebildeten basischen Farbstoffe.

I.

Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen.

Die Sulfosäuren der m-Amidoleukobasen der allgemeinen Formel

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . NH_2\ (m) \\ [C_6H_4 . N(Alk)_2]_2 \end{cases}$$

werden durch Erwärmen der Basen mit Schwefelsäure oder vortheilhafter mit rauchender Schwefelsäure erhalten.

1. Beispiel: 30 kg Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 gelöst. Bei gelindem Erwärmen oder langem Stehen dieser Lösung entsteht zunächst eine Sulfosäure, deren Ammoniaksalz schwer löslich ist und die deshalb nur mit verdünntem heissem Ammoniak eine klare Lösung bildet. Vortheilhafter, namentlich in Bezug auf die Eigenschaften der resultirenden Farbstoffe, verwendet man eine Sulfosäure, deren Ammoniaksalz sich leicht löst. Die Sulfurirungsflüssigkeit wird deshalb auf 90 bis 100° erwärmt, bis eine Probe in kaltem 3% Ammoniak sich klar löst. Die Reactionsmasse wird in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet. Das Kalksalz bildet ein in Wasser und Spiritus leicht lösliches Pulver.

In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Sulfosäuren bezw. deren Kalksalze von m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ \left[C_6H_4 . N \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right]_2 \end{cases}$$

unsymmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)_2 \end{cases}.$$

2. Beispiel: Etwas abweichend gestaltet sich die Herstellung der Sulfosäuren derjenigen Leukobasen, welche in der Amidogruppe noch aromatische, also sulfurirbare Reste, wie Benzyl und Phenyl, enthalten. Die hierher gehörigen Verbindungen sind: m-Amidodibenzyldimethyldiamidotriphenylmethan

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)(C_7H_7, \\ C_6H_4 . N(CH_3)\,C_7H_7) \end{cases}$$

m-Amidodibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan.

Die Sulfurirung dieser Leukobasen geschieht in der aus folgendem Beispiel ersichtlichen Weise:

30 kg m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 gelöst. Bei Zimmertemperatur entsteht eine in Wasser schwer lösliche Sulfosäure. Die Lösung wird dann einige Stunden auf 60° erwärmt, bis eine Probe von Wasser leicht und auch von verdünntem Ammoniak klar mit violetter Farbe gelöst wird. Die Reactionsmasse wird dann in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet.

II.

Verfahren zur Oxydation der Leukosulfosäuren.

Aus den Kalksalzen der im Vorstehenden erwähnten Leukosulfosäuren werden durch Oxydation mit Superoxyden, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd und Bariumsuperoxyd, unter Anwendung der berechneten Menge Mineralsäuren, die entsprechenden Farbstoffe dargestellt. Man benutzt hierbei mit entsprechender Abänderung die im Patent No. 46384 unter IV angegebene Methode.

Die neuen Farbstoffe sind kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, die sich sehr leicht mit blauer Farbe in Wasser lösen. Die wässerige Lösung verhält sich gegen Mineralsäuren und gegen Alkalien ganz wie die Säurefarbstoffe aus m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen. Auf Zusatz überschüssiger Mineralsäuren wird die Lösung grün gefärbt; die blaue Farbe verschwindet nicht auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte, auch nicht beim Kochen mit verdünntem Ammoniak oder mit Sodalösung. Erst beim Kochen mit Natronlauge wird die blaue Lösung violett.

Die neuen Farbstoffe färben Wolle und Seide in saurem Bade sehr gleichmässig blaugrün und die Färbungen sind durch grosse Echtheit ausgezeichnet.

III.

Verfahren zur Ueberführung der m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole in Säurefarbstoffe.

Die m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole sind grüne Farbstoffe, welche nach E. und O. Fischer (Ber. d. d. ch. Ges. XII, 803) durch Oxydation der entsprechenden m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane erhalten werden.

Diese Farbstoffe, nämlich die Sulfate oder Chlorhydrate (von m-Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol, m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylcarbinol, symmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylcarbinol

$$C(OH)\left\{\begin{array}{l}C_6H_4.NH_2\\ \left[C_6H_4.N{\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}}\right]_2\end{array}\right.,$$

unsymmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylcarbinol

$$C(OH)\begin{array}{l}\diagup C_6H_4.NH_2\\ -C_6H_4.N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4.N(C_2H_5)_2\end{array},$$

m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol, m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol lassen sich durch Behandlung mit Schwefelsäure in Säurefarbstoffe verwandeln, welche mit den unter II beschriebenen Farbstoffen identisch sind.

Man verfährt beispielsweise in folgender Art:

20kg m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylcarbinol werden in 100 kg Monohydrat gelöst und es wird diese Lösung auf 70—80° erwärmt, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak klar mit rein blauer Farbe gelöst wird. Die Reactionsmasse wird in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von m-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethanen, und zwar der Sulfosäuren von m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan

$$CH\begin{array}{l}\diagup C_6H_4.NH_2\,(m)\\ -C_6H_4.N(CH_3)_2,\\ \diagdown C_6H_4.N(CH_3)_2\end{array}$$

m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan, m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan, darin bestehend, dass man auf diese

Leukobasen' Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die unter 1. genannten Sulfosäuren mittelst Superoxyden (Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Bariumsuperoxyd) oder ähnlich wirkenden Agentien oxydirt.

3. Verfahren zur Darstellung dieser Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole, und zwar: m-Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol, m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylcarbinol, symmetrisches m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylcarbinol, unsymmetrisches m - Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylcarbinol, m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure behandelt.

A. P. 412614 reissue 11078, (A. Hermann A. to Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) E. P. 1888 No. 14822. Fr. P. 192743, 192807 193554.

No. 50293. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

Zusatz zu No. 48523.

Vom 12. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. Juli 1889. — Ertheilt d. 27. November 1889.

In der Patentschrift No. 48523 finden sich echte blaugrüne Säurefarbstoffe beschrieben, welche als die Sulfosäuren von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinolen

$$COH\begin{cases}C_6H_4 . NH_2 \text{ (m)}\\ [C_6H_4 . N(Alk)_2]_2\end{cases}$$

anzusehen sind.

Auch die Sulfosäuren der methylirten und äthylirten m - Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole sind echte blaugrüne Farbstoffe, welche im Vergleich mit den in der angeführten Patentschrift beschriebenen Körpern die Faser grüner färben.

Die methylirten und äthylirten Leukobasen, welche diesen Farbstoffsulfosäuren entsprechen, werden erhalten durch Behandlung der m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane mit Methyl- oder Aethylhalogeniden (s. E. & O. Fischer, Ber. XII, 802 und XIII, 673). Je nach der Menge des verwendeten Alkylhalogenids kann man monomethylirte (monoäthylirte) oder dimethylirte (diäthylirte) m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane

$$CH\begin{cases}C_6H_4 . NH(CH_3) \text{ (m)}\\ [C_6H_4 . N(Alk)_2]_2\end{cases}$$

bezw.

$$CH\begin{cases}C_6H_4 . N(CH_3)_2 \text{ (m)}\\ [C_6H_4 . N(Alk)_2]_2\end{cases}$$

darstellen.

Diese Leukobasen werden durch Behandlung mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, welche bei der Oxydation mit Superoxyden blaugrüne echte Säurefarbstoffe liefern. Dieselben Säurefarbstoffe werden auch erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf methylirte und äthylirte m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole.

Bei der Darstellung dieser Farbstoffe befolgt man vollständig die im Haupt-Patente angegebenen Methoden.

Es werden erhalten:

A. (Verfahren I des Haupt-Patentes.)

Die Sulfosäuren (und deren Salze) von:

Monomethyl-m-amidotetramethyl
Monoäthyl-m-amidotetramethyl
Dimethyl-m-amidotetramethyl
Diäthyl-m-amidotetramethyl
Monomethyl-m-amidotetraäthyl
Monoäthyl-m-amidotetraäthyl
Dimethyl-m-amidotetraäthyl
Diäthyl-m-amidotetraäthyl

} diamidotriphenylmethan.

Monomethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch)

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . NH(CH_3)(m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)(C_2H_5) \\ C_6H_4 . N(CH_3)(C_2H_5) \end{cases}$$

Monomethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch)

$$CH \begin{cases} C_6H_4 . NH(CH_3)(m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

Monoäthyl-	m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan	(symmetrisch)
Monoäthyl-		(unsymmetrisch)
Dimethyl-		(symmetrisch)
Dimethyl-		(unsymmetrisch)
Diäthyl-		(symmetrisch)
Diäthyl-		(unsymmetrisch)

Monomethyl- Monoäthyl- Dimethyl- Diäthyl-	m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan
Monomethyl- Monoäthyl- Dimethyl- Diäthyl-	m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan.

B. (Verfahren II des Hauptpatentes.)

Durch Oxydation dieser Sulfosäuren oder deren Salze die entsprechenden echten Säurefarbstoffe.

C. (Verfahren III des Hauptpatentes.)

Die nämlichen Farbstoffe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Carbinole.

Die neuen Farbstoffe sind in Wasser leicht lösliche, kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, welche in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mit den Sulfosäuren der m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole übereinstimmen. Sie färben Wolle und Seide in saurem Bade schön blaugrün, grüner als die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe und sind wie diese durch grosses Egalisirungsvermögen ausgezeichnet.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen, und zwar der Sulfosäuren von

Monomethyl- Monoäthyl- Dimethyl- Diäthyl-	m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Monomethyl- Monoäthyl- Dimethyl- Diäthyl-	m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,

Monomethyl-	m-amido-trimethyl-diäthyl- = diamido-triphenyl-methan	(symmetrisch)
Monomethyl-		(unsymmetrisch)
Monoäthyl-		(symmetrisch)
Monoäthyl-		(unsymmetrisch)
Dimethyl-		(symmetrisch)
Dimethyl-		(unsymmetrisch)
Diäthyl-		(symmetrisch)
Diäthyl-		(unsymmetrisch)

Monomethyl- Monoäthyl- Dimethyl- Diäthyl-	m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Monomethyl- Monoäthyl- Dimethyl- Diäthyl-	m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,

darin bestehend, dass man an Stelle der im Haupt-Patente unter Patent-Anspruch 1 aufgezählten m-Amidoleukobasen der Malachitgrünreihe die hier genannten Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthyl-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane verwendet.

2. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die unter 1. aufgezählten Sulfosäuren der Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane nach Verfahren II des Haupt-Patentes oxydirt.

3. Verfahren zur Darstellung der nämlichen Farbstoffe, darin bestehend, dass man die Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthyl-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole und zwar:

Monomethyl- Monoäthyl- Dimethyl- Diäthyl-	m-amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol,
Monomethyl- Monoäthyl- Dimethyl- Diäthyl-	m-amidotetraäthyldiamidotriphenylcarbinol,

Monomethyl-	m-amido-dimethyl-diäthyl-diamido-triphenyl-carbinol	(symmetrisch)
Monomethyl-		(unsymmetrisch)
Monoäthyl-		(symmetrisch)
Monoäthyl-		(unsymmetrisch)
Dimethyl-		(symmetrisch)
Dimethyl-		(unsymmetrisch)
Diäthyl-		(symmetrisch)
Diäthyl-		(unsymmetrisch)

Monomethyl- / Monoäthyl- } m-amidodimethyldibenzyl-diamidotriphenylcarbinol,

Dimethyl- / Diäthyl- } m-amidodimethyldibenzyl-diamidotriphenylcarbinol,

Monomethyl- / Monoäthyl- / Dimethyl- / Diäthyl- } m-amidodiäthyldibenzyl-diamidotriphenylcarbinol,

nach Verfahren III des Haupt-Patentes mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure behandelt.

No. 50440. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

Zweiter Zusatz zu No. 48523.

Vom 30. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 5. August 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Die im Hauptpatente No. 48523 beschriebene neue Classe echter Säurefarbstoffe ist erweitert worden durch Anwendung der dort beschriebenen Verfahren auf die folgenden m-Amidoleukobasen der Malachitgrünreihe:

m-Amidotrimethylbenzyldiamidotriphenylmethan

$$HC\begin{cases} C_6H_4 . NH_2\,(m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)(C_7H_7), \end{cases}$$

m-Amidotriäthylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Amidodimethyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2\,(m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)(C_7H_7), \end{cases}$$

m-Amidodiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Amidoäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),

$$HC\begin{cases} C_6H_4 . NH_2\,(m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)(C_7H_7) \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)(C_7H_7), \end{cases}$$

m-Amidomethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Amidomethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch)

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2\,(m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(C_7H_7)_2, \end{cases}$$

m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),

m-Amidomethyläthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch).

Nach Verfahren I des Hauptpatentes werden die Sulfosäuren dieser Leukobasen dargestellt und nach Verfahren II durch Oxydation in echte Farbstoffe übergeführt.

Die nämlichen Farbstoffe wurden erhalten durch Anwendung des Verfahrens III des Hauptpatentes auf die folgenden basischen Farbstoffe:

m-Amidotrimethylbenzyldiamidotriphenylcarbinol

$$(HO)\,C\begin{cases} C_6H_4 . NH_2\,(m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)(C_7H_7), \end{cases}$$

m-Amidotriäthylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,

m-Amidodimethyläthylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,

m-Amidodiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,

m-Amidoäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol (symmetrisch),

m-Amidomethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,
m - Amidomethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylcarbinol (unsymmetrisch),
m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol (unsymmetrisch),
m - Amidomethyläthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol (unsymmetrisch).

Das physikalische und chemische Verhalten dieser Leukosulfosäuren und Farbstoffe entspricht vollständig den im Hauptpatent von diesen Körperklassen gemachten Angaben.

Patent-Ansprüche:

I. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen und zwar von:
m - Amidotrimethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidotriäthylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodimethyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidoäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
m-Amidomethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidomethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
m - Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
m-Amidomethyläthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent unter Anspruch I aufgezählten m - Amidoleukobasen der Malachitgrünreihe die hier genannten verwendet.

II. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die unter I aufgezählten Sulfosäuren nach Verfahren II des Hauptpatentes oxydirt.

III. Verfahren zur Darstellung dieser Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der unter Anspruch III des Hauptpatentes aufgezählten m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole die folgenden setzt:
m - Amidotrimethylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,
m-Amidotriäthylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,
m-Amidodimethyläthylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,
m-Amidodiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,
m-Amidoäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol (symmetrisch),
m-Amidomethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,
m-Amidomethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylcarbinol,
m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol (unsymmetrisch),
m - Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol (unsymmetrisch),
m-Amidomethyläthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol (unsymmetrisch).

PATENTANMELDUNG F. 4809. Kl. 22.

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

Vom 11. Juni 1890. — Ausgelegt d. 4. September 1890.

Wir haben gefunden, dass auch die Sulfosäuren aus den Metachlortetraalkyldiamidotriphenylcarbinolen ebenso wie die Sulfosäuren aus den Metaoxy- und Metaamidoabkömmlingen der Farbstoffe der Malachitgrünreihe (vergl. D. R. P. No. 46384 und 48523) echte blaugrüne Säurefarbstoffe sind. Dieselben werden ganz ähnlich wie die entsprechenden m-Oxy- und m-Amidoderivate durch Oxydation der Sulfosäuren aus den m - Chlortetraalkyldiamidotriphenylmethanen oder durch Sulfurirung der m-Chlortetraalkyldiamidotriphenylcarbinole dargestellt.

Nach den bis jetzt bekannten Methoden gelingt es nur schwer, reine, nur in der Metastellung chlorirte Leukobasen der

Malachitgrünreihe zu erhalten. Reiner m-Chlorbenzaldehyd ist ein sehr kostspieliger Körper, sodass jeder technische Erfolg ausgeschlossen ist, wenn man denselben als Ausgangsmaterial für diese Basen wählt.

Wir haben ein einfaches Verfahren gefunden zur Herstellung der m-Chlortetraalkyldiamidotriphenylmethane

$$CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4Cl\,(Meta)\\ \diagdown [C_6H_4N\,(Alkyl)_2]_2\end{matrix}$$

Dasselbe gründet sich auf die Anwendung der von Sandmeyer B. B. 17. 1633 oder der von Gattermann B. B. 23. 1218 gefundenen Umwandlung von Diazoverbindungen in Halogenverbindungen auf m-Diazotetraalkyldiamidotriphenylmethane. Die m-chlorirten Leukobasen der Malachitgrünreihe werden sulfurirt und die entstandenen Leukosulfosäuren oxydirt oder mit dem nämlichen Erfolg die durch Oxydation der Leukobasen erhaltenen Metachlortetraalkyldiamidotriphenylcarbinole sulfurirt.

I. Verfahren zur Darstellung von m-Chlortetraalkyldiamidotriphenylmethanen.

40,1 kg Metaamidotetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 100 kg Salzsäure von 30 % HCl und 100 kg Wasser gelöst. Diese Lösung wird auf 0° abgekühlt und mit einer kalten Lösung von 7,2 kg Nitrit von 96,2 % $NaNO_2$ langsam vermischt. Die Ueberführung der Diazoverbindung in das Chlorsubstitutionsproduct kann in zweierlei Weise geschehen.

a) nach Sandmeyer's Methode:

20 kg Kupferchlorür werden in 300 kg conc. Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird auf 70—80° erwärmt und dann sehr langsam die oben erhaltene Lösung von salzsaurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan zufliessen gelassen. Stürmische Stickstoffentwicklung. Nach Beendigung der Reaction filtrirt man von dem ausgeschiedenen Kupferchlorür ab. Aus dem Filtrat kann das Kupfer mit Schwefelwasserstoff entfernt und dann die m-Chlorleukobase mit Alkali gefällt werden, oder die Lösung wird mit etwas Alkali vermischt, um die Säure abzustumpfen und hierauf die Leukobase durch Zusatz von Kochsalz als Chlorhydrat gefällt.

b) nach der Methode von Gattermann.

Mit viel grösserem Vortheil geschieht die Umwandlung der Diazoverbindung in die Halogenverbindung in folgender Weise.

Die kalte Lösung von salzsaurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan wird sehr langsam und unter guter Rührung mit einer Paste von molecularem Kupfer vermischt (vergl. Gattermann B. B. 23. 1219), deren Gewicht einem Trockengehalt von 4 kg Kupfer entspricht. Es erfolgt eine stürmische Stickstoffentwicklung; der Zusatz von Kupfer muss daher sehr langsam geschehen. Nach Beendigung der Reaction wird von dem aus Kupfer und Kupferchlorür bestehenden Rückstande abfiltrirt. Das Filtrat wird zur Abstumpfung der Säure mit etwas Natron versetzt und aus der noch sauren Lösung das Chlorhydrat der m-Chlorleukobase ausgesalzen. Dieses wird in Wasser gelöst und mit Natron die Base gefällt. Die Aufarbeitung der Reactionsmasse kann auch so erfolgen, dass man zunächst die geringe Menge gelösten Kupfers mit Schwefelwasserstoff entfernt und aus dem Filtrat die Base mit Natron fällt. In beiden Fällen wird ein nahezu farbloses krystallinisches Pulver erhalten, das sich indessen an der Luft, besonders beim Trocknen auf dem Wasserbad bald dunkel färbt. Die Base m-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan ist nahezu unlöslich in kaltem Spiritus, schwer löslich in heissem Spiritus und löst sich leicht in Aether und Kohlenwasserstoffen.

Mit Mineralsäuren bildet dieselbe leicht lösliche Salze. Wir haben in dieser Weise bisher die folgenden m-Chlorleukobasen bereitet:

m-Chlortetramethyldiamidotriphenylmethan,

m-Chlordimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,

$$CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4Cl\,(m)\\ \diagdown \left(C_6H_4N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2-C_6H_5\end{matrix}\right)_2\end{matrix}$$

m-Chlordiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan.

Die beiden benzylirten Verbindungen zeigen nur noch schwach basische Eigenschaften und sind daher nach der Zersetzung der Diazoverbindung dem Kupfer und Kupferchlorür zugemischt. Man trennt sie

hiervon am bequemsten durch Auskochen des Niederschlages mit Benzol.

II. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der m-Chlortetraalkyldiamidotriphenylmethane.

Durch Behandeln der m-Chlortetraalkyldiamidotriphenylmethane mit Schwefelsäure oder besser mit rauchender Schwefelsäure erhält man deren Sulfosäuren. Wir befolgen zur Bereitung dieser Körper folgendes Verfahren:

20 kg m-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 100 kg Oleum von 20 % SO_3 gelöst. Die entstandene Lösung wird auf 60—70° erwärmt, bis eine Probe von heissem, verdünntem Ammoniak klar aufgenommen wird. Sicherer noch erkennt man das Ende der Sulfurirung, wenn man eine Probe in Natronlauge eintropft, abfiltrirt und beobachtet, ob das ausgeschiedene Salz sich in heissem Wasser klar löst. Die Reactionsmasse wird in Wasser gegossen und am zweckmässigsten in folgender Weise verarbeitet:

Man giebt zu der Lösung Soda bis zur alkalischen Reaction und fügt dann, wenn erforderlich, noch Kochsalzlösung zu, um das Natronsalz der neuen Sulfosäure vollständig zu fällen. Von dem ausgeschiedenen Leukosalz wird abfiltrirt, das Salz nochmals in heissem Wasser gelöst, filtrirt, mit Kochsalzlösung gefällt, das ausgeschiedene Salz abfiltrirt und getrocknet.

Das so erhaltene Natronsalz der Leukosulfosäure bildet ein schwach grün gefärbtes Pulver, das sich in Wasser schwer löst, in Salzlösungen unlöslich ist. Auf Zusatz einer Mineralsäure zu der wässerigen Lösung wird die Sulfosäure krystallinisch gefällt.

In dieser Weise haben wir ferner erhalten die Sulfosäuren aus:

m-Chlortetramethyldiamidotriphenylmethan.

Anders verläuft die Sulfurirung der unter I genannten benzylirten Leukobasen. Wir beschreiben dieselben mit folgendem Beispiel:

20 kg m-Chlordiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan werden in 100 kg Oleum von 20 % SO_3 gelöst. Schon bei Zimmertemperatur wird die Base zum grossen Theil sulfurirt. Zur Beendigung der Sulfurirung erwärmt man auf 50—60°, bis eine Probe von Wasser und verdünntem Ammoniak klar gelöst wird. Die Reactionsmasse wird in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet. In gleicher Weise geschieht die Herstellung der Sulfosäure aus m-Chlordimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan.

III. Verfahren zur Oxydation der Sulfosäuren aus m-Chlortetraalkyldiamidotriphenylmethanen.

5 kg Natronsalz der Sulfosäure aus m-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 1000 l Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Bleisuperoxyd vermischt. Von dem ausgeschiedenen Bleisulfat wird abfiltrirt und die Farbstofflösung zur Trockne verdampft.

Der neue Farbstoff ist ein kupferrothes Pulver von metallischem Glanz. Er löst sich in Wasser leicht mit grüner Farbe und färbt Wolle und Seide in saurem Bade sehr echt und gleichmässig grünblau.

In gleicher Weise oxydiren wir die anderen unter I beschriebenen Leukosulfosäuren zu Farbstoffen.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe, bestehend:

1. In der Darstellung von m-Chlortetraalkyldiamidotriphenylmethanen und zwar von:

   m-Chlortetramethyldiamidotriphenylmethan,

   m-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan,

   m-Chlordimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,

   m-Chlordiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,

   dadurch, dass man die entsprechenden Metadiazotetraalkyldiamidotriphenylmethanchloride mit Kupfer und Kupferchlorür behandelt;

2. In der Darstellung der Sulfosäuren der unter I genannten m-Chlorleukobasen der Malachitgrünreihe, dadurch, dass

man auf die Basen Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt.

3. In der Herstellung echter Säurefarbstoffe dadurch, dass man die unter 2. erhaltenen Leukosulfosäuren zu Farbstoffen oxydirt durch Behandlung mit Bleisuperoxyd oder ähnlich wirkenden Agentien.

No. 50782. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Methylbenzylanilinsulfosäure oder Aethylbenzylanilinsulfosäure mit aromatischen Aldehyden und Oxydation der so erhaltenen Leukosulfosäuren.

Vom 9. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 5. August 1889. — Ertheilt d. 8. Januar 1890.

Die Sulfosäuren des Methylbenzylanilins und Aethylbenzylanilins lassen sich mit grosser Leichtigkeit und ohne besondere Condensationsmittel mit aromatischen Aldehyden zu Leukosulfosäuren condensiren, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergehen. Benzaldehyd und dessen Nitroderivate liefern mit diesen Sulfosäuren grüne, Dimethyl-p-amidobenzaldehyd und Diäthyl-p-amidobenzaldehyd violette Farbstoffe.

I. Säuregrün aus Benzaldehyd und Aethylbenzylanilinsulfosäure.

a) Condensation. 80 kg Aethylbenzylanilinsulfosäure werden mit 34 kg Benzaldehyd und 30 l Wasser während 7—8 Stunden bei einer Temperatur von 110° am Rückflusskühler unter ständigem Umrühren digerirt. Diese erhaltene rohe Leukosulfosäure, welche in Wasser und Alkohol unlöslich ist und Salze bildet, welche in Wasser fast sämmtlich leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind, wird mit verdünnter Natronlauge neutralisirt und sodann das Ganze durch Wasserzusatz auf 1000 l gebracht. Nach dem Erkalten auf 30° wird die Lösung filtrirt und sodann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Die ausgefällte Leukosulfosäure wird filtrirt, gepresst und getrocknet.

b) Farbstoffbildung. 100 kg Leukosulfosäure werden in 400 l Wasser und 31 kg Natronlauge von 40° B. gelöst. Andererseits werden 120 kg Bleisuperoxyd von 34 % PbO_2 mit 1500 l Wasser fein verrührt und hierzu unter gutem Umrühren zuerst die unter 20° abgekühlte Lösung der Leukosulfosäure, sodann eine kalte (20°) Auflösung von 45 kg Schwefelsäure von 66° B. in 300 l Wasser schnell hinzulaufen gelassen. Nach einige Zeit hindurch fortgesetztem Rühren wird das Oxydationsproduct mit einer Auflösung von 30 kg Soda in 200 l Wasser neutralisirt. Man lässt den Bleiniederschlag sich absetzen, filtrirt die Lösung und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff mit festem Kochsalz aus. Derselbe wird abfiltrirt, in 1000 l kaltem Wasser aufgelöst und nach dem Filtriren mit Salzwasser ausgefüllt, dann abfiltrirt, abgepresst und getrocknet.

Der Farbstoff ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Durch schwache Säuren wird die Säure des Farbstoffes gefällt, durch starke Säuren färbt sich die Lösung in Wasser gelb und wird durch Verdünnen mit Wasser wieder grün. Durch freies Alkali wird die Lösung in Wasser fast entfärbt.

In ganz derselben Weise lassen sich mit Anwendung von m-Nitrobenzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd die Nitroproducte des obigen Säuregrüns herstellen.

II. Säureviolett aus Dimethyl-p-amidobenzaldehyd und Aethylbenzylanilinsulfosäure.

Ersetzt man in dem ersten Beispiel die dort angegebene Menge Benzaldehyd durch 36 kg Dimethyl-p-amidobenzaldehyd, so entsteht durch Condensation mit Aethylbenzylanilinsulfosäure eine durch Zusatz von Kochsalz aus ihrer wässerigen Lösung fällbare Leukosulfosäure, aus welcher durch Oxydation ein Farbstoff erhalten wird, welcher Wolle im sauren Bade violett färbt.

Wendet man an Stelle von Dimethyl-p-amidobenzaldehyd Diäthyl-p-amidobenzaldehyd an, so wird ein Farbstoff erhalten, dessen Nüancen blauer als die des soeben beschriebenen sind.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Leukosulfosäuren durch Condensation der Sulfosäuren des Methylbenzylanilins bezw. Aethylbenzylanilins mit Benzaldehyd oder Dimethyl-p-amidobenzaldehyd.
2. Ueberführung der nach Patentanspruch 1. erhaltenen Leukosulfosäuren durch Oxydationsmittel in grüne bezw. violette Farbstoffe.

Fr. P. 198415. E. P. 1889 No. 7550.

Der nach obigem Verfahren dargestellte Farbstoff, Guineagrün, unterscheidet sich von dem durch directes Sulfiren der Leukobase dargestellten gewöhnlichen Säuregrün, welches vermuthlich 3 Sulfogruppen enthält, durch eine etwas blauere Nüance und schwerere Löslichkeit.

No. 49008. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Chinolin- und Pyridinderivaten des Rosanilins.

Vom 11. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 16. Mai 1889. — Ertheilt den 14. August 1889.

Ersetzt man in dem bekannten Verfahren der Darstellung von Anilinblau durch Erhitzen von Rosanilin bezw. Fuchsin mit Anilin die letztere Base durch Chinolin oder Pyridin, so findet, unter Austritt von Ammoniak, Bildung entsprechend substituirter Rosaniline statt.

1. Beispiel: 10 kg Rosanilin, 50 kg Chinolin, 1 kg Benzoësäure werden in einem emaillirten Kessel unter Umrühren so lange auf 130—140° C. erhitzt, bis daraus entnommene Proben, in verdünnter heisser Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, kein weiteres Fortschreiten der violetten Farbe in Bezug auf Bläuung und Intensität erkennen lassen.

Die noch heisse Schmelze wird dann in verdünnte Salzsäure (4000 l Wasser und 60 l Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht) eingetragen, zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt und der in Lösung befindliche violette Farbstoff durch Kochsalz gefällt. Zur weiteren Reinigung löst man nochmals in Wasser unter Zugabe von wenig Salzsäure und fällt wieder durch Kochsalz.

Der so erhaltene Farbstoff, das salzsaure Salz der Farbbase, stellt getrocknet ein metallisch messingglänzendes, amorphes Pulver dar und besitzt folgende Eigenschaften:

Derselbe ist in Akohol und heissem Wasser mit violetter Farbe löslich. In concentrirter Salzsäure löst er sich beim Erwärmen mit rother Farbe, welche auf Wasserzusatz in violett umschlägt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schwärzlich grün, Wasserzusatz stellt die violette Farbe wieder her.

Aus der wässerigen Lösung des Farbstoffes fällt Natronlauge oder Ammoniak die Base als rothvioletten Niederschlag, der mit rother Farbe in Alkohol löslich ist. Behandelt man die wässerige Lösung des Farbstoffes mit einem Ueberschuss von schwefliger Säure, so tritt bei längerem Stehen Entfärbung ein.

Der Farbstoff enthält noch unsubstituirte Amidogruppen und lässt sich durch Diazotiren und Aufkochen in eine entsprechend substituirte Rosolsäure überführen.

Der Farbstoff färbt ungebeizte und tannirte Baumwolle, sowie Wolle und Seide violett.

2. Beispiel: 10 kg Rosanilin, 50 kg Pyridin, 1 kg Benzoësäure werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäss ungefähr 36 Stunden lang zum Sieden erhitzt und im Uebrigen wie vorstehend behandelt, nur nimmt man zum Lösen der Schmelze statt 60 l Salzsäure 80 l derselben.

Der Farbstoff hat ähnliche chemische und färbende Eigenschaften wie der Chinolinfarbstoff (Beispiel 1) und unterscheidet sich von demselben hauptsächlich durch seine grössere Löslichkeit.

Statt der in vorstehenden Beispielen genannten Benzoësäure lassen sich auch die anderen bekannten Zusätze der Anilinblauschmelze, z. B. essigsaures Natron oder Essigsäure, unter Anwendung der hierbei in Betracht kommenden Operationsbedingungen verwenden, jedoch verfährt man am besten in der beschriebenen Weise.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Darstellung violetter basischer Rosanilinfarbstoffe, darin bestehend, dass Rosanilin bezw. dessen Salze nach Art der Anilinblauschmelze mit Chinolin bezw. Pyridin bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhitzt werden.

Pyridin- resp. Chinolinderivate des Rosanilins sind bisher nicht in den Handel gekommen. Ob die in obigem Patent beschriebenen Farbstoffe in der angegebenen Weise und nicht vielmehr durch Einwirkung von Hydrobasen des Steinkohlentheerchinolins auf Rosanilin entstehen, muss dahingestellt bleiben. Vergl. darüber H. Erdmann, Chem. Ind. XIII 73.

PATENTANMELDUNG S. 5331. Kl. 22. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS.

Vom 29. April 1890. — Ausgelegt d. 29. September 1890.

I. 40,75 kg krystallisirtes Methylviolett werden in 200—250 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst, bei 0° mit einer abgekühlten Mischung von 10 kg 36 % Salpetersäure und 20—30 kg conc. Schwefelsäure versetzt und einige Stunden sich selbst überlassen. Nach dem Verdünnen auf 4000 l Wasser wird die Farbbase durch Neutralisiren ausgefällt, filtrirt, mit 110—120 kg Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt und getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff bildet ein bronceglänzendes Pulver, das sich leicht in Wasser löst und Wolle, Seide, sowie mit Gerbstoff gebeizte Baumwolle violettblau anfärbt.

Das krystallisirte Methylviolett kann in obigem Beispiel durch 39 kg gewöhnliches Methylviolett oder durch eine entsprechende Menge Benzylviolett ersetzt werden.

Die entsprechenden Farbstoffe sind dem soeben beschriebenen ganz ähnlich.

II. 33,75 kg Fuchsin oder 32 kg Rosanilin werden genau wie unter Beispiel I. angegeben behandelt.

Der nitrirte Farbstoff, der die Textilfaser granatroth färbt, wird am besten in Form von Paste verwendet.

III. In Beispiel I. wird das Methylviolett durch 31,95 kg Methylblau ersetzt und mit letzterem genau wie dort angegeben verfahren. Die erhaltene Base wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und das Chlorhydrat ausgesalzen. Der nitrirte Farbstoff färbt die Faser blaugrün. Wird in den angeführten Beispielen die Menge Salpetersäure verdoppelt, so entstehen weiter nitrirte Farbstoffe, die sämmtlich in Wasser schwer löslich sind, deren Nüance für Fuchsin und Violett etwas schwärzer, für Methylblau etwas grüner ist; im ganzen besitzen diese tiefer nitrirten Farbstoffe dieselben färbenden Eigenschaften der zuerst beschriebenen.

Ihr besonderer Vorzug aber, der allen hier erwähnten gemein ist, beruht in der Eigenschaft, die mit Gerbstoff gebeizte vegetabilische Faser nur an den gebeizten Stellen zu färben, nicht aber die ungebeizten, sodass die durch Aetzdruck (enlevage) erzielten Zeichnungen schön weiss auf dem gefärbten Grunde erscheinen. Die erhaltenen Färbungen sind nicht weniger echt gegen Licht und Seife, wie die der nicht nitrirten Farbstoffe.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Darstellung von nitrirtem Fuchsin, Methylviolett und Methylblau, bestehend in der Behandlung von Fuchsin, Methylviolett und Methylblau mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure.

No. 49970. Kl. 22. JOH. RUD. GEIGY & Co. in BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe.

Vom 26. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 15. Juli 1889. — Ertheilt d. 30. October 1889.

Die Erfindung bezweckt die Synthese von Tricarbonsäuren des Aurins und seiner Homologen durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure oder β-Kresotinsäure (aus o-Kresol) und einem der folgenden Methanderivate, wie Methylalkohol, Formaldehyd, Methylal, Dioxydiphenylmethandicarbonsäure, Dioxyditolylmethandicarbonsäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure vermittelst salpetriger Säure.

I. Darstellung von Aurintricarbonsäure.

Beispiel 1: 2 Theile Salicylsäure werden in 15 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 4 Theilen Methylalkohol aufgelöst und in die auf 60—70° erwärmte Mischung $1^1/_2$ Theile festes Natriumnitrit eingetragen. Unter Schäumen und Stickoxydentwickelung färbt sich die Lösung tief gelbroth und nimmt schliesslich einen grünlichen Metallglanz an. Durch Eingiessen in Wasser wird der gebildete Farbstoff gefällt, zur Reinigung mit Wasser ausgekocht, in Natronlauge gelöst und diese Lösung erwärmt, bis sie eine rein carminrothe Farbe angenommen hat, und hierauf der Farbstoff mit Salzsäure wieder ausgefällt. Derselbe stellt ein rothes, grünlich glänzendes Pulver dar, das sich in Natronlauge mit carminrother, in Ammoniak mit braunrother Farbe löst und aus diesen Lösungen wohl durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure gefällt wird. Mit Metalloxyden bildet er lebhaft gefärbte Lacke, von denen der rothviolette Chromlack durch seine Seifenechtheit sich auszeichnet.

Beispiel 2: 1 Theil festes Natriumnitrit wird in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, in die erhaltene Nitrose 2 Theile Salicylsäure eingetragen, worauf man unter Rühren 0,5 Theile einer 30 proc. Formaldehydlösung oder 0,4 Theile Methylal zufliessen lässt. Die weitere Verarbeitung ist die nämliche wie im Beispiel 1.

II. Darstellung der Dioxydiphenyl- und Dioxyditolylmethandicarbonsäure.

2 Theile Salicylsäure und 1 Theil 30 proc. roher Formaldehyd (oder die entsprechende Menge Methylal) werden mit 8 Theilen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die feinen Nadeln der Salicylsäure sich in ein schweres sandiges Pulver, die Dioxydiphenylmethandicarbonsäure verwandelt haben. Dieselbe wird abfiltrirt und zur Reinigung mit Wasser ausgekocht.

Dioxydiphenylmethandicarbonsäure bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches unter Aufschäumen bei 238° C. schmilzt. Sie löst sich in kochendem Wasser kaum, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

Dioxyditolylmethandicarbonsäure wird in gleicher Weise aus o-Cresotinsäure und Formaldehyd dargestellt und unterscheidet sich von ihren niederen Homologen durch den höheren Schmelzpunkt, der bei 290° C. liegt, und durch die geringere Löslichkeit in Alkohol und Aether.

III. Darstellung von Monomethylaurintricarbonsäure.

14 Theile pulverisirte Dioxydiphenylmethandicarbonsäure werden mit 7 Theilen β-Cresotinsäure gut gemischt und in Nitrose aus 90 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 7 Theilen Natriumnitrit eingetragen. Nach Bildung des Farbstoffes wird derselbe durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser gefällt und durch

wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt.

IV. Darstellung von Dimethylaurintricarbonsäure.

14 Theile Dioxyditolylmethandicarbonsäure werden, mit 7 Theilen Salicylsäure gemischt, in Nitrose aus 90 Theilen Schwefelsäure und 7 Theilen Natriumnitrit eingetragen und wie im vorigen Beispiel weiter behandelt.

V. Darstellung von Trimethylaurintricarbonsäure.

Dieselbe ist der von Aurintricarbonsäure ganz analog, nur dass man an Stelle der im Beispiel I. und II. angewendeten Salicylsäure β-Cresotinsäure nimmt.

Die nach III., IV. und V. dargestellten Homologen der Aurintricarbonsäure unterscheiden sich von dieser durch eine mit steigendem Moleculargewicht zunehmende dunklere Farbe, die sich auch in den Ammoniaksalzen, der für Druck geeignetsten Form dieser Farbstoffe, deutlich zeigt. Ebenso geht die Nüance des Chromlackes mit Zunahme der Methylgruppen stufenweise von Roth- in Blauviolett über.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tricarbonsäuren des Aurins und seiner Homologen durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure oder β-Cresotinsäure (o-Homosalicylsäure) mit einem der folgenden Körper: Methylalkohol, Methylal, Formaldehyd, Dioxydiphenylmethandicarbonsäure, Dioxyditolylmethandicarbonsäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure vermittelst salpetriger Säure und Ueberführung der so erhaltenen Farbstoffe in ihre Ammonsalze.

Fr. P. 196292. E. P. 1889, No. 3333. A. P. 410739 (Tr. Sandmeyer A. to Geigy & Co.)

Das in Wasser leicht lösliche Ammoniaksalz der Aurintricarbonsäure kommt unter der Bezeichnung Chromviolett in den Handel und wird für Kattundruck empfohlen. Vergl. auch Centralbl. f. Textilind. 1889. 5982.

PATENTANMELDUNG F. 4454. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

Vom 14. November 1889. — Ausgelegt d. 2. Juni 1890.

Es wurde gefunden, dass sich die meta- und paraamidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane mit Leichtigkeit diazotiren und die resultirenden Diazoverbindungen mit Farbstoffcomponenten zu neuen Azokörpern combiniren lassen, welche durch Oxydation zu einer neuen Reihe von grün- bis blaufärbenden Farbstoffen führen, die Azotriphenylmethanfarbstoffe genannt werden. Man erhält hierbei, je nachdem man von den Meta- oder Paraamidoverbindungen ausgeht, grüne oder blaue bis tiefblauschwarze Farbstoffe.

Die Diazoverbindung von 34,5 kg Metaamidotetramethyldiamidotriphenylmethan wird in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 14 kg Salicylsäure in 120 kg Natriumhydrat (33%) und 100 l Wasser langsam unter Umrühren eingetragen und das Gemisch 24 Stunden bei 0—4° C. stehen gelassen; darauf erwärmt man gelinde und filtrirt entweder die abgeschiedene gelbe Azotriphenylmethanleukobase ab, trocknet und oxydirt in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd, oder besser, man übersättigt das direkt erhaltene Gemisch nach dem Verdünnen mit Wasser mit 200 kg Salzsäure, wodurch die Azoleukobase leicht in Lösung geht, filtrirt, wenn nöthig, und trägt bei einer Temperatur von 30° C. 84 kg Bleisuperoxyd (Paste 28%) unter Umrühren ein. Die Flüssigkeit wird darauf bis auf ca. 80° C. erwärmt, der in braunen Flocken ausgeschiedene Farbstoff heiss abfiltrirt und mit heisser Kochsalzlösung gewaschen.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Darstellung von grünen bis blaugrünen Azotriphenylmethanfarbstoffen darin bestehend, dass man die Diazover-

bindungen der folgenden Leukoverbindungen der meta- und paraamidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane:

a) m- und p-Amidotetramethyl, m-Amidodimethyldiäthyl, m-Amidotetraäthyl, m-Amidodiäthyldibenzyl } diamidotriphenylmethan

mit Salicylsäure oder m-Cresolcarbonsäure (1. 2. 4.),

b) m- und p-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan

mit α-Naphtolcarbonsäure oder β-Naphtolcarbonsäure (D. R. P. 31240, 50341),

c) p-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan

mit α-β-Dioxynaphtalin, β-Naphtohydrochinon oder 1,8 Dioxynaphtalin combinirt und die erhaltenen Azofarbstoffe oxydirt.

E. P. 1890, No. 3398. Fr. P. 204064.

Der in den Handel unter der Bezeichnung **Azogrün** gelangte Farbstoff ist das Oxydationsproduct der Einwirkung von diazotirter m-Amidoleukomalachitgrünbase auf Salicylsäure. Er färbt mit Chrom gebeizte Wolle walkecht gelblichgrün, doch ist die Färbung nicht sehr lichtecht.

PATENTANMELDUNG F. 4564. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen.

Zweiter Zusatz zur Patentanmeldung F. 4454.

Vom 29. Januar 1890. — Ausgelegt d. 28. August 1890.

34,5 kg m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan werden in 300 l Wasser und 60 kg Salzsäure von 30° Bé (oder Schwefelsäure von 60° Bé) gelöst, es wird auf 0° abgekühlt und eine Lösung von 7 kg Nitrit zulaufen gelassen. Die sofort gebildete Diazoverbindung wird zur Oxydation mit 84 kg einer 28 % PbO_2 = Paste versetzt und, wenn bei der Diazotirung Salzsäure verwendet wurde, das Blei durch Zusatz von 300 kg 10 % Schwefelsäure gefällt und durch Filtration getrennt. Die Kuppelung der Diazoverbindung nimmt man in der in der Anmeldung vom 14. Nov. 1889 angegebenen Weise vor.

Patent-Anspruch.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer Azotriphenylmethanfarbstoffe der P. A. F. 4454 darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der meta- und p-amidotetraalkylsubstituirten Diamidotriphenylmethanleukobasen erst oxydirt und dann mit den betreffenden Componenten kuppelt.

PATENTANMELDUNG F. 4606. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen.

Zusatz zur Patentanmeldung F. 4454.

Vom 22. Februar 1890. — Ausgelegt d. 28. August 1890.

Patent-Anspruch.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen der Anmeldung F. 4454 darin bestehend, dass man für die Diazoverbindungen der Leukobasen der dort verwendeten meta- und p-amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane hier die Diazoverbindungen der Farbstoffe zur Verwendung gelangen lässt.

PATENTANMELDUNG F. 4713. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen.

Dritter Zusatz zu Patentanmeldung F. 4454.

Vom 10. April 1890. — Ausgelegt d. 28. August 1890.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von neuen Azotriphenylmethanfarbstoffen, darin bestehend, dass man nach dem im Hauptpatent und 2. Zusatz angegebenen Verfahren:

a) die diazotirten Leukobasen von
m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
m - Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
m - Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
m - Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
p-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan
mit Phenol, Orthophenolsulfosäure, m-Oxybenzoësäure, Resorcin, Metanilsäure kuppelt und die erhaltenen Producte oxydirt oder

b) die Amidoleukobasen oxydirt darauf diazotirt und mit den unter a) aufgeführten Componenten kuppelt oder

c) die diazotirten Amidoleukobasen oxydirt und dann mit den unter a) aufgeführten Verbindungen kuppelt.

No. 53937. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan.

Vom 27. November 1889 ab.

Ausgelegt d. 16. Mai 1890. — Ertheilt den 10. September 1890.

Durch Behandlung von Formaldehyd mit Anilin entsteht das Anhydroformaldehydanilin $C_6H_5—N—CH_2$ (s. Berichte XVIII, 3309).

Es hat sich nun gezeigt, dass sich dieses Anhydroformaldehydanilin unter Anwendung von salzsaurem Anilin in ein Diphenylmethanderivat und zwar in Diamidodiphenylmethan

$$CH_2\begin{matrix}\diagup C_6H_4—NH_2\\ \diagdown C_6H_4—NH_2\end{matrix}$$

überführen lässt.

Es existiren in der Literatur verschiedene Angaben über Versuche, welche das Studium der Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin zum Zwecke hatten. Am ausführlichsten wurde die Reaction zwischen beiden Körpern von B. Tollens studirt (s. Berichte XVII, 652 und ibid. XVIII, 3309).

In jüngster Zeit fanden die Tollens'schen Resultate Bestätigung durch G. Lösekann (Chemiker-Zeitung 1889, 1089). Das aus Formaldehyd und Anilin entstehende Anhydroformaldehydanilin ist nach Tollens ein schön krystallisirender Körper. Vergebliche Versuche machte J. Tröger (Journ. f. pr. Chemie, Bd. 36, 226, s. auch Reed, ibid. 35, 319), um durch Einwirkung von nascirendem Formaldehyd auf Anilin, d. h. durch Einwirkung von Methylal auf salzsaures Anilin zu einem einheitlichen krystallisirbaren Körper zu gelangen.

Das Tollens'sche Anhydroformaldehydanilin giebt, in viel Anilin gelöst, in Gegenwart von salzsaurem Anilin sehr glatt das von Doer (Berichte V, 796) beschriebene Diamidodiphenylmethan. Doer stellt diesen Körper aus Diphenylmethan durch Nitriren und Reduciren des Nitroproductes dar.

Das Diamidodiphenylmethan ist von Bedeutung, weil es ausserordentlich leicht in Triphenylmethanderivate übergeführt werden kann. Letztere sollen zunächst als Rosanilinfarbstoffe in den Handel kommen.

Beispiel: 50 Theile Anhydroformaldehydanilin werden auf dem Wasserbade unter Rühren mit 70 Theilen salzsaurem Anilin und überschüssigem Anilin erhitzt. Die Masse wird allmälig dickflüssig. Nach ca. 12 Stunden wird alkalisch gemacht, das

überschüssige Anilin abgetrieben. Das zurückbleibende Oel erstarrt zu einem Krystallkuchen von Diamidodiphenylmethan. Dieses wird aus Benzol umkrystallisirt. Es ist schwer ganz farblos zu erhalten, da es immer etwas Leukanilin enthält. Der Körper krystallisirt aus Benzol in derben Krystallen, aus Wasser in silberglänzenden Blättchen, die auffallend dem Benzidin gleichen. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 80°. Das Sulfat ist ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Selbstverständlich kann man die Oxydation auch in der Weise ausführen, dass man durch Einleiten von Formaldehyd in Anilin das Anhydroformaldehydanilin erzeugt und durch weitere Einwirkung des Anhydroformaldehydanilins auf überschüssiges Anilin die Bildung des Diamidodiphenylmethans veranlasst.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan, darin bestehend, dass Anhydroformaldehydanilin mit salzsaurem Anilin und Anilin erhitzt wird.

PATENTANMELDUNG C. 4640. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan und seinen Homologen.

Zusatz zu Patentanmeldung C. 4639.

Vom 16. November 1889. — Ausgelegt d. 28. Juli 1890.

In analoger Weise wie Anhydroformaldehydanilin nach den im Hauptpatent gegebenen Erläuterungen mit Anilin in Gegenwart von salzsaurem Anilin das Diamidodiphenylmethan bildet, lassen sich durch Anwendung von Homologen des Anilins Homologe des Diamidodiphenylmethans erhalten. Zu letzteren gelangt man auch durch Ersatz des Anhydroformaldehydanilins durch die Anhydroformaldehydverbindungen der Toluidine oder Xylidine unter gleichzeitiger Anwendung von o-Toluidin an Stelle des Anilins. Das Diamidophenyltolylmethan erhält man durch Behandlung des Anhydroformaldehyd-o-toluidins mit Anilin und salzsaurem Anilin.

Die Anhydroverbindungen des Ortho- und Paratoluidins und auch des Xylidins wurden von Wellington und B. Tollens, (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3302) dargestellt und beschrieben.

Wir benützen für unser Verfahren die dort beschriebenen rohen Reactionsproducte der genannten Basen mit Formaldehyd, wie sie durch Vermischen von wässriger Formaldehydlösung mit letzteren entstehen.

Zur Darstellung des Diamidoditolylmethans kann man demnach in verschiedener Weise verfahren. Entweder lässt man auf o-Toluidin in Gegenwart von salzsaurem o-Toluidin das als Anhydroformaldehydorthotoluidin bezeichnete Product (Ber. 18, 3302) oder an Stelle des letzteren die Anhydroformaldehydverbindung des Anilins oder des p-Toluidins oder rohen Xylidins einwirken. In diesem Falle werden bei Anwendung der Anhydroformverbindungen des Anilins, p-Toluidins oder Xylidins diese Basen regenerirt. Sie treten nicht oder wenigstens nicht in bemerkbarer Menge bei der Bildung von Diphenylmethankörpern mit in Reaction und spielen überhaupt nur die Rolle des Formaldehydüberträgers an das leicht reagirende o-Toluidin. Dasselbe gilt übrigens nicht nur für die Darstellung des Diamidoditolylmethans, sondern auch für die Darstellung des Diamidodiphenylmethans, indem auch für dieses an Stelle des im Hauptpatent genannten Anhydroformanilins die Anhydroformverbindung eines in Parastellung zur Amidogruppe alkylirten aromatischen Monamins, z. B. Anhydroformaldehyd-p-Toluidin angewendet werden kann. In letzterem Falle wirkt auch das Paratoluidin nur als Ueberträger des Formaldehyds an die beiden Anilinmoleküle. Das p-Toluidin selbst wird regenerirt.

Sämmtliche so erhaltenen Diphenyl-

methanabkömmlinge geben bei der Oxydation mit primären aromatischen Basen Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Wir sind mit Zuhilfenahme dieser Reactionen in der Lage, nach Belieben ein Fuchsin mit 19, 20, 21 oder 22 Atomen Kohlenstoff darzustellen.

Wir geben in Folgendem die Beschreibung der Darstellung der erwähnten Ausgangskörper.

I. Darstellung von Diamidodiphenylmethan.

100 kg Anhydroformaldehydparatoluidin,
250 „ salzsaures Anilin,
800 „ Anilin

werden in einem emaillirten Kessel unter Rühren auf 100° C. erhitzt, so lange bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht keinen Formaldehyd mehr erkennen lässt. Zu dem Reactionsproduct fügt man dann 250 l Wasser und ca. 230 kg Natronlauge von 30 % und destillirt das überschüssige Anilin und das regenerirte p-Toluidin mit Wasserdampf ab. Das Diamidodiphenylmethan bleibt als ölige, bald erstarrende Masse zurück und wird durch Umkrystallisiren etc. gereinigt. (Eigenschaften siehe Hauptpatent.)

II. Darstellung von Diamidoditolylmethan.

100 kg Anhydroformaldehydanilin,
250 „ salzsaures o-Toluidin und
500 „ o-Toluidin

werden in einem emaillirten Kessel unter Rühren auf 100° C. erhitzt, so lange bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht keinen Formaldehyd mehr erkennen lässt. Zu dem Reactionsproduct fügt man dann 250 l Wasser und 230 kg Natronlauge von 30 % und destillirt das überschüssige o-Toluidin und regenerirte Anilin mit Wasserdampf ab. Das Diamidoditolylmethan bleibt als bald erstarrendes Oel zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 149° gewonnen. Das salzsaure und schwefelsaure Salz des Körpers ist in Wasser sehr leicht löslich.

An Stelle von 100 kg Anhydroformaldehydanilin kann die gleiche Menge Anhydroformaldehydorthotoluidin oder -p-Toluidin oder -Xylidin in Verwendung gebracht.

III. Darstellung des Diamidophenyltolylmethans.

100 kg Anhydroformaldehyd-o-toluidin,
250 „ salzsaures Anilin,
500 „ Anilin

werden in einem emaillirten Kessel unter Rühren auf 100° erhitzt, so lange bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht keinen Formaldehyd mehr erkennen lässt. Zu dem Reactionsproduct fügt man dann 250 l Wasser und 230 kg Natronlauge von 30 % und destillirt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab. Das Diamidodiphenyltolylmethan bleibt als bald erstarrendes Oel zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 129° gewonnen. Das salzsaure und schwefelsaure Salz des Körpers ist in Wasser leicht löslich.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan, darin bestehend, dass man an Stelle des im Hauptpatent angegebenen Anhydroformaldehydanilins die Anhydroformaldehydverbindung des p-Toluidins auf Anilin in Gegenwart von salzsaurem Anilin einwirken lässt.
2. Verfahren zur Darstellung von Diamidoditolylmethan, darin bestehend, dass man das Anhydroformaldehydanilin oder die Anhydroverbindung des o-Toluidins, des p-Toluidins oder des rohen Xylidins auf o-Toluidin in Gegenwart von salzsaurem o-Toluidin anstatt wie im Hauptpatent auf Anilin und salzsaures Anilin einwirken lässt.
3. Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolylmethan, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatents an Stelle des Anhydroformaldehydanilins die Anhydroformaldehydverbindung des o-Toluidins auf Anilin in Gegenwart von salzsaurem Anilin einwirken lässt.

Fr. P. 202769.

PATENTANMELDUNG B. 9354. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von amidobenzylirten Basen.

Vom 23. Februar 1889. — Ausgelegt d. 25. September 1890.

Die Amidobenzylbasen der aromatischen Reihe konnten in technisch ausführbarer Weise bis jetzt noch nicht aus den entsprechenden Nitrobenzylkörpern erhalten werden. Reducirt man letztere nämlich direct in saurer Lösung, wie z. B. mit Sn und HCl, so erhält man, wie z. B. beim Anilinderivat, harzige gelbe Schmieren und theilweise Anilin und Toluidin.

Es wird also die Nitrobenzylgruppe zum Theil in Form von Toluidin abgespalten. Reducirt man in alkalischer resp. ammoniakalischer Lösung mit den bekannten Reductionsmitteln, so werden ebenfalls die Nitrobasen in andere Körper wie das Amidoproduct übergeführt.

Strakosch behauptete zwar (Berl. Ber. pag. 1063 Bd. VI), nur durch kurze Digestion von Nitrobenzylanilin mit NH_5S im Rohre neben Zersetzungsproducten eine Base erhalten zu haben, die er für das Amidobenzylanilin anspricht. Die Eigenschaften der Base lassen jedoch darauf schliessen, dass dieselbe ein Diamidodiphenylmethan war. Alle anderen Reductionsversuche derselben waren resultatlos. Die Reduction der aromatischen Nitrobenzylbasen erfolgt nun, wie ich gefunden, und zwar quantitativ, wenn man dieselben in einer Lösung einer aromatischen Base, wie z. B. Anilin, Toluidin, Xylidin etc. dem gewöhnlichen Reductionsprocess mit Eisenfeile und Salzsäure unterwirft. Es ist hierbei ein Ueberschuss des Lösungsmittels vortheilhaft und kann man die angewandten Aniline theilweise durch Sprit ersetzen und ist es nothwendig, alsdann soviel des Anilins anzuwenden, dass die zur Reduction verwandte Salzsäure vollständig von demselben neutralisirt ist. Nach beendeter Reduction wird mit einer der angewandten Salzsäure entsprechenden Menge Soda versetzt und von dem Eisenschlamm mittelst geeigneter Filtrirvorrichtungen befreit. Man hat nun eine reine Lösung der gebildeten Amidobenzylbase in dem zur Lösung verwandten Amine und event. Sprit und befreit ersteres von letzterem entweder durch Abblasen mit Dampf oder durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume; die so erhaltenen Amidokörper sind fast sämmtlich bei 15° C. feste lackartige Körper, welche bei 30—40° schon dickflüssig werden und theilweise bei längerem Stehen krystallinisch werden. Sie geben sämmtlich in Wasser und Spiritus leicht lösliche Hydrochlorate und Sulfate, welche die der Theorie nach erforderlichen Mengen von Säuren enthalten.

Diese Basen vertragen eine Behandlung mit Aetzalkalien nicht. Werden sie z. B. mit Wasserdampf bei Gegenwart von Natronlauge behandelt, so tritt eine beträchtliche Menge von Isocyanphenyl auf, und ein grosser Theil der Base verharzt. Die Amidobenzylbasen sollen sowohl direct wie in Form ihrer alkylirten secundären und tertiären Abkömmlinge zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen dienen. Sie sind ferner das Material zur Darstellung der Diphenylmethanbasen und sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen direct verwendet werden.

Bei der Darstellung der neuen Körper aus den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Basen, wie Anilin, Toluidin und Xylidin z. B. kann die Darstellung direct aus dem Nitrobenzylchlorid und der betreffenden Base erfolgen, indem man einfach hier bei der Darstellung der Nitrobase den zur Reduction erforderlichen Ueberschuss an ursprünglichem Amin hinzufügt und nach beendeter Reaction die Masse direct der Reduction unterwirft.

Die Darstellung erläutert folgendes Beispiel:

25 kg Nitrobenzylanilin werden in 75 kg Anilin, Toluidin oder Xylidin gelöst und dann die Masse unter kräftiger Rührung in einen Reductionsapparat einlaufen gelassen, in welchem 20 kg Eisenspähne mit 20 kg Salzsäure und 50 kg Wasser durch Dampf schwach angewärmt sind. Zweckmässig ist es jedoch, wenn ein Theil des Anilins (20—25 kg) vorher in den Reductionsapparat gebracht wird. Die Reduction geht unter Säureentbindung vor sich und wird schliesslich, wenn nothwendig, durch Ein-

leiten von Dampf vollendet. Sie ist beendet, wenn eine ammoniakalisch gemachte filtrirte Probe nicht mehr gelb gefärbt erscheint, und diese Probe sich klar, ohne Gelbfärbung, in verdünnter Salzsäure löst.

In dieser Vorschrift können 50 kg Anilin von der ganzen Menge zweckmässig durch Sprit ersetzt werden und geht dann die Reduction bei der Siedetemperatur dieses Körpers, 80° C., vollständig vor sich und hat man alsdann viel weniger Anilin abzutreiben und erhält man bei einigen Basen reineres Product. Nach beendigter Reduction macht man die Masse mit NH_3 oder Soda alkalisch und filtrirt den Eisenschlamm mittelst einer geeigneten Filtrationsvorrichtung ab. Das so erhaltene Amidobenzylanilin wird sodann von Anilin und event. Sprit durch Abdestilliren mit Wasserdampf befreit. Es bildet alsdann eine bei 30° C. noch zähflüssige Masse, welche bei stärkerem Abkühlen zu einer festen lackartigen Masse erstarrt, und die erst durch längeres Stehen etwas krystallinisch wird. Sein salzsaures Salz ist in Wasser und Sprit leicht löslich, und dasselbe ist mit dem Sulfat der Fall. Die Base ist leicht löslich in Sprit, Benzol und Aether. In gleicher Weise wie das Amidobenzylanilin werden die unten bezeichneten Basen erhalten.

Als technisch werthvoll haben sich folgende Basen herausgestellt:

1. Aus Nitrobenzylanilin das Amidobenzylanilin.
2. Aus Nitrobenzylmethylanilin das Amidobenzylmethylanilin, harziges Oel, welches in der Kälte Neigung zum Krystallinischwerden zeigt. Sulfat leicht löslich in Sprit und Wasser.
3. Aus Nitrobenzyläthylanilin das Amidobenzyläthylanilin. Zähflüssige Masse, welche in der Kälte erstarrt. Die Salze zeigen dasselbe Verhalten wie bei 2.
4. Aus Nitrobenzylorthotoluidin das Amidobenzylorthotoluidin. Die Base zeigt dieselben Eigenschaften wie Amidobenzylanilin. Ebenso die Salze. Das Hydrochlorat ist bei 130—150° getrocknet eine röthliche Masse, welche sich pulvern lässt.
5. Aus Nitrobenzylxylidin das Amidobenzylxylidin. Diese Base ist noch leichter flüssig wie die vorigen und das Verhalten der Salze ganz das gleiche.
6. Aus Nitrobenzylbenzidin das Amidobenzylbenzidin. Die Base ist fest und lässt sich durch Fällen der Spritlösung das Sulfat in fester, krystallinischer Form gewinnen. Das Hydrochlorat wird durch überschüssige Salzsäure nicht gefällt, wie das Benzidin selbst und bildet letztere Eigenschaft eine Trennungsmethode.
7. Aus Nitrobenzylparaphenylendiamin das Amidobenzylparaphenylendiamin. Feste hellgraue Masse, welche im Wasserbade schmilzt, und deren Salze das Verhalten des Amidobenzylanilins zeigen.
8. Aus Nitrobenzylorthoanisidin das Amidobenzylorthoanisidin. Halbflüssiges Oel, welches in seinen Salzen den vorigen gleicht.
9. Aus Nitrobenzyltolidin das Amidobenzyltolidin. Feste Base, welche im Wasserbade schmilzt, und deren Salze sich wie die des Amidobenylbenzidins verhalten.

Patent-Anspruch:

Die Darstellung von

1. Mono-Amidobenzylanilin,
2. Mono-Amidobenzylmethylanilin,
3. Mono-Amidobenzyläthylanilin,
4. Mono-Amidobenzylmetaxylidin,
5. Mono-Amidobenzylorthotoluidin,
6. Mono-Amidobenzylbenzidin,
7. Mono-Amidobenzylparaphenylendiamin,
8. Mono-Amidobenzylanisidin,
9. Mono-Amidobenzyltolidin,

aus den denselben entsprechenden Nitrobenzylverbindungen durch Behandlung der letzteren mit Eisen und Salzsäure in einer Lösung von Anilin, Tolidin oder Xylidin und Spiritus.

PATENTANMELDUNG F. 4927. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethanbasen.

Vom 28. Februar 1889. — Ausgelegt d. 25. September 1890.

Die Ueberführung der Amidobenzylbasen in die entsprechenden Diamidodiphenylmethanderivate erfolgt einfach durch Erhitzen der Halogensalze ersterer auf Temperaturen von 160—250° am besten im geschlossenen Gefässe. Die Umsetzung erfolgt nach folgendem Schema:

$$C_6H_5 \diagup \begin{matrix} NH \, . \, HCl \\ | \\ CH_2 \, C_6 \, H_4 \, NH_2 \, . \, HCl \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_4 - NH_2 \, . \, HCl \\ \diagdown \\ CH_2 \, C_6 \, H_4 \, NH_2 \, . \, HCl. \end{matrix}$$

Sie gelingt bei den secundären Amidobenzylbasen, wie z. B. Benzylanilin leicht im offenen Gefässe, doch ist es des Sauerstoffs der Luft halber zweckmässiger, im geschlossenen Gefässe zur Vermeidung von Oxydationswirkungen zu arbeiten. Die tertiären Basen wie Amidobenzyläthylanilin müssen im Autoclaven erhitzt werden, weil sonst leicht Alkylgruppen als Halogenalkyl abgespalten werden. Als Beispiel diene die Darstellung des Amidodiphenylmethans.

Zu diesem Zwecke werden 10 kg salzsaures Amidobenzylanilin in einem emaillirten eisernen Kessel oder Autoclaven unter Luftabschluss 8—12 Stunden auf 180—220° C. erhitzt. Die so erhaltene Masse wird alsdann entweder in wenig Wasser (5—10 kg) gelöst und aus dieser concentrirten Lösung das Hydrochlorat mit concentrirter Salzsäure 15—20 kg gefällt, oder noch besser und zweckmässiger wird die Masse in Sprit gelöst und durch Zusatz der molekularen Menge Schwefelsäure (5 kg) als Sulfat in sehr reiner Form gefällt.

In gleicher Weise geschieht die Umwandlung der oben genannten Amidobenzylbasen.

Die Diamidodiphenylmethanbasen sollen zur Darstellung von Triphenylmethanfarben sowie zur Darstellung der Tetrazofarbstoffe dienen. Diese Basen lassen sich nämlich mit der grössten Leichtigkeit tetrazotiren und geben dann nach den bekannten Methoden substantive Baumwollfarbstoffe.

Ebenso verbinden sie sich mit Leichtigkeit mit Diazoverbindungen zu Amidoazokörpern, welche sich wieder weiter zu Tetrazokörpern verarbeiten lassen.

Technisch werthvoll haben sich gezeigt:

1. Aus Amidobenzylanilin das Amidodiphenylmethan. Die Base scheidet sich aus der wässrigen Lösung mit Alkali in der Wärme ölig aus und erstarrt dann beim Erkalten zu einer gelblich weissen krystallinischen Masse. Das Hydrochlorat wird aus der concentrirten Lösung durch überschüssige HCl als weisses Krystallpulver gefällt und das Sulfat fällt aus der alkoholischen Lösung der Base durch Schwefelsäure als gelblichweisses Pulver aus. Die Base ist leicht löslich in Benzol und Sprit und etwas schwerer in Aether.

2. Aus Amidobenzylorthotoluidin das Amidophenylorthoamidotolylmethan. Diese Base ist leichter schmelzbar, wie die vorige und erstarrt nur schwierig zu einer krystallinischen Masse. Das Hydrochlorat ist sehr leicht löslich in Wasser und fällt man am zweckmässigsten die alkoholische Lösung der Base mit der molekularen Menge Schwefelsäure.

   Das Sulfat bildet ein röthlich graues Pulver, welches unlöslich in Alkohol, dagegen sehr leicht löslich in Wasser ist.

3. Aus Amidobenzylxylidin das Amidophenylamidoxylylmethan. Diese Base zeigt das Verhalten der vorhergehenden. Sie löst sich leicht in Sprit, Benzol und Aether.

   Nur ist das Sulfat nicht so leicht löslich in Wasser und nicht so hygroskopisch.

4. Aus Amidobenzylbenzidin das Amidophenyldiamidodiphenylmethan. Diese Base ist eine feste Masse, welche leicht löslich in Alkohol sowie Benzol ist. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und schwerer in Alkohol. Aus der Lösung der Base in Alkohol fällt das Sulfat aus. Diese Base giebt mit 3 Molecülen Nitrit eine Diazoverbindung,

welche 6 N. enthält als eine Hexazo-Verbindung.

5. Aus Amidobenzylanisidin das Amidophenylorthomethoxyamidophenylmethan. Diese Base ist harzig und färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Hydrochlorat ist sehr leicht löslich in Wasser und ist frisch getrocknet eine blassrosa aussehende, leicht pulverisirbare Masse, welche sich jedoch am Licht mit der Zeit dunkel färbt. Die Base ist leicht löslich in Sprit, Benzol und Aether.

6. Aus Amidobenzyltolidin das Amidophenyldiamidoditolylmethan. Diese Base ist fest und schmilzt im Wasserbade zu einer öligen Flüssigkeit. Das Hydrochlorat ist leicht löslich in Wasser, ebenso das Sulfat, welches aus der alkoholischen Lösung der Base nur schwierig gefällt wird. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Patent-Anspruch:

Die Darstellung von
Diamidodiphenylmethan,
Amidophenyl-o-amidotolylmethan,
Amidophenylamido-m-xylylmethan,
Amidophenyldiamidodiphenylmethan,
Amidophenyl-o-methoxyamidophenylmethan,
Amidophenyldiamidoditolylmethan,
durch Erhitzen der entsprechenden Amidobenzylbasen in Form ihrer Halogensalze auf 150—260° mit oder ohne Druck.

No. 54621. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon.

Vom 20. März 1890. — Ausgelegt d. 30. Juni 1890.

Wir haben gefunden, dass bei der Behandlung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans mit rauchender Schwefelsäure direct ein Sulfon entsteht, das sich sehr leicht durch oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid etc. zu einem Keton oxydiren lässt. Als Zwischenproduct entsteht ein grüngefärbtes Hydrol. Die Reactionen verlaufen in folgender Weise:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2N.C_6H_4\diagdown \\ (CH_3)_2N\,C_6H_4\diagup\end{array} CH_2 + SO_3 = H_2O + \begin{array}{c}(CH_3)_2N\,C_6H_3 \\ SO_2\quad CH_2 \\ (CH_3)_2N.C_6H_3\end{array}$$

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2N\,C_6H_3 \\ SO_2\quad CH_2 \\ (CH_3)_2N\,C_6H_3\end{array} + O_2 = H_2O + \begin{array}{c}(CH_3)_2N\,C_6H_3 \\ SO_2\quad CO \\ (CH_3)_2N\,C_6H_3.\end{array}$$

Wir verfahren wie folgt:

10 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan werden allmählich in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 20 % SO_3 eingetragen. Nachdem alles gelöst ist, wird die Masse auf 150° erwärmt, so lange bis der in einer Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak entstehende Niederschlag beim Kochen nicht mehr schmilzt. Nach beendeter Reaction wird die Masse in Wasser einlaufen gelassen und die Flüssigkeit alkalisch gemacht. Das Sulfon scheidet sich als farbloser flockiger Niederschlag ab, der sich an der Luft leicht grün färbt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es farblose Blätter, die bei 216° schmelzen. Es dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon, darin bestehend, dass man Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit rauchender Schwefelsäure behandelt.

No. 53614. Kl. 22 Dr. ADOLF FEER in LÖRRACH (BADEN).

(Uebertragen J. R. Geigy & Co. in Basel — auf Badische Anilin und Sodafabrik Januar 1891.)

Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother basischer Farbstoffe.

Vom 8. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 7. November 1889. — Ertheilt d. 13. August 1890.

I. 25 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan und 9,5 kg Schwefel werden in einem geschlossenen, mit Oelbad sowie Zu- und Ableitung versehenen Kessel zum Schmelzen erhitzt und hierauf unter einem Druck von ca. $^{1}/_{4}$ Atmosphäre trockenen Ammoniakgases in langsamem Strome durchgeleitet. Sobald die Luft aus dem Kessel verdrängt ist, steigert man die Temperatur der Schmelze auf ca. 180°. Das entweichende mit Schwefelwasserstoff gesättigte Ammoniak wird durch Leiten über gelöschten Kalk vom Schwefelwasserstoff befreit, von Wasser absorbirt und so für den Betrieb zurückgewonnen. Sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört, was nach etwa 8 Stunden der Fall ist, lässt man erkalten. Die braungelbe Schmelze wird hierauf in 200 kg 40 proc. Essigsäure gelöst, durch Verdünnen mit Wasser die harzigen Nebenproducte gefällt, filtrirt und der gebildete Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz niedergeschlagen und zur Reinigung noch einmal umgelöst. Derselbe bildet ein citronengelbes mikrokrystallinisches, in kaltem Wasser etwas schwer, in warmem oder in Alkohol leichter lösliches Pulver und färbt tannirte Baumwolle rein gelb. Wird seine alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Ammoniak versetzt, so krystallisirt nach kurzer Zeit die freie Farbbase in feinen verfilzten, schwachgelben Nadeln, die bei 105—108° schmelzen und sich in verdünnten Säuren wieder mit intensiv gelber Farbe lösen.

II. 25 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan, 20 kg Anilin und 9,5 kg Schwefel werden in einem mit Oelbad versehenen Kessel auf 200° erhitzt. Sobald die stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig aufgehört hat, lässt man erkalten, löst den Kesselinhalt in 300 kg 40 proc. Essigsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt den gebildeten Farbstoff durch Chlorzink und Kochsalz. Derselbe bildet ein feurig zinnoberrothes Pulver, löst sich auch in warmem Wasser etwas schwer, leichter nach Zusatz von etwas Essigsäure mit orangerother Farbe und färbt tannirte Baumwolle ebenso. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Ammoniak die Farbbase in gelblichen Flocken. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in concentrisch gruppirten gelben Prismen, die bei 167° schmelzen und mit verdünnten Säuren wieder tief gelbrothe Lösungen liefern.

Ersetzt man im Beispiel II. das Anilin durch Para- oder Orthotoluidin sowie Xylidin, so erhält man, was Aussehen und Löslichkeit anbetrifft, fast identische, nur etwas gelber als II. färbende Producte. Die freien Farbbasen der beiden Toluidinderivate schmelzen fast gleich hoch bei 163—165°, während die aus dem Xylidinderivate keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

III. In einem geschlossenen, mit Oelbad und Rührwerk versehenen Kessel werden 12,7 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit 3,2 kg Schwefel bis zur Lösung des letzteren erhitzt und hierauf ein auf 140° C. vorgewärmtes Gemisch von 120 kg Kochsalz und 7 kg fein pulverisirten Salmiaks eingetragen. Man steigert die Temperatur des Oelbades auf 175° C. und leitet unter geringem Ueberdruck (ca. $^{1}/_{4}$ Atmosphäre) und beständigem Rühren während 7 Stunden einen etwas raschen Strom trockenen Ammoniakgases durch den Kessel. Das entweichende, schwefelwasserstoffhaltige Ammoniak wird durch Natronlauge vom Schwefelwasserstoff befreit, getrocknet und in den Kreislauf wieder eingeführt.

Das Reactionsproduct, ein bräunlichgelbes Pulver, wird zunächst durch kaltes Wasser vom Salz befreit, hierauf mit warmem Wasser der Farbstoff ausgezogen, filtrirt und durch Zusatz der zuerst erhaltenen Salzlösung niedergeschlagen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother Farbstoffe durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Gegenwart von Am-

moniak oder primärer, aromatischer Amine, wie Anilin, Para- oder Orthotoluidin und Xylidin.

E. P. 1889, No. 12549. Fr. P. 200613. Das nach Beispiel I. obigen Patents dargestellte Auramin verdankt seine Entstehung vermuthlich der intermediären Bildung von Tetramethyldiamidodiphenylthioketon vergl. D. R. P. 39074, 40374 B. I. S. 97.

Doch ist auch eine vorübergehende Bildung eines Thiobenzhydrols möglich, wenn auch nicht nachgewiesen. Das Verfahren wird fabrikatorisch ausgeführt.

No. 54190. Kl. 22. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung rother basischer Diphenylmethanfarbstoffe.

Vom 11. April 1889 ab.

Durch Einwirkung von 1 Molecül Methylenjodid auf 2 Molecüle Dimethylanilin erhielt Doebner (Ber. XII, 812) Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Es war nun von Interesse, diese Reaction auch mit dem m-Oxydimethylanilin und dem m-Oxydiäthylanilin anzustellen. Hierbei ergab sich das überraschende Resultat, dass durch die Einwirkung von 1 Molecül Methylenchlorid, -bromid oder -jodid auf 2 Molecüle m-Oxydimethylanilin bezw. m-Oxydiäthylanilin bei Temperaturen von 130—180° zunächst die salzsauren Salze der entsprechenden dihydroxylirten Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidodiphenylmethane entstehen, welche aber beim langsamen Eintragen in die 4—5 fache Menge concentrirter Schwefelsäure und ca. 1/2 stündigem Erhitzen auf 150—160°, wobei sich schweflige Säure entwickelt, in schöne rothe, stark fluorescirende Farbstoffe übergehen, die ähnliche Eigenschaften wie die Rhodamine besitzen.

Beispiel: 3,4 kg Methylenchlorid und 11 kg m-Oxydimethylanilin werden in einem Druckgefäss 3—4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Der Gefässinhalt wird alsdann in 60 kg concentrirte Schwefelsäure (66° B.) langsam eingetragen, wobei Salzsäuregas und schweflige Säure entweichen.

Nach 1/2 stündigem Erhitzen auf 160° wird in 200 l kaltes Wasser gegossen und die überschüssige Schwefelsäure durch Kalkmilch nahezu neutralisirt. Nachdem gut aufgekocht ist, wird absitzen gelassen, dekantirt, filtrirt und aus der filtrirten Lösung die Farbbase durch wenig überschüssige Natronlauge gefällt.

Die Flüssigkeit wird von der harzartig ausgeschiedenen Base abgegossen, letztere dann in 9 kg Salzsäure (33 proc.) und 50 l Wasser gelöst und der Farbstoff mittelst Chlorzinks und Kochsalzes als Chlorzinkdoppelsalz gefällt.

Das zuerst harzige Präcipitat wird nach Verlauf von 24 Stunden krystallinisch fest und wird zweckmässig bei 30—40° getrocknet. Der so dargestellte Farbstoff stellt ein grünbronceglänzendes, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver dar und färbt thierische Faser und tannirte Pflanzenfaser ähnlich wie Rhodamin.

Bei Anwendung von Methylenbromid oder -jodid muss das gebildete Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethan vorher dadurch isolirt werden, dass man den Inhalt des Druckgefässes in warmem Wasser löst, filtrirt und mit Ammoniak fällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan und von rothen basischen Farbstoffen aus denselben, darin bestehend, dass man Methylenchlorid, -bromid, -jodid und m-Oxydimethylanilin oder m-Oxydiäthylanilin:

a) mit concentrirter Schwefelsäure auf 150 bis 180° erhitzt, oder
b) die zuerst mit oder ohne Anwendung von Condensationsmitteln gebildeten neuen Basen mit concentrirter Schwefelsäure nachträglich bei 160—180° behandelt.

E. P. 1889, No. 8673. Fr. P. 198785. Die beschriebenen Farbstoffe (Pyronine) scheinen bisher nicht in den Handel zu kommen.

PATENTANMELDUNG F. 4146. KL. 22. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. IN ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Diphenylmethanreihe.

Vom 4. April 1889. — Ausgelegt d. 19. August 1889.

Zusatz zu 54190.

Die in Patentanmeldung F. 4096 angegebene Reaction lässt sich auch ausdehnen auf die Aldehyde der Fettreihe, besonders auf Acetaldehyd, Paraldehyd und auf die Ameisensäure. Die Condensation mit alkylirten m-Amidophenolen wird je nach der Natur der Substanzen im offenen oder geschlossenen Gefäss meist bei höherer Temperatur, 100—200°, vorgenommen. Bei Anwendung grösserer Mengen der genannten Componenten findet die Reaction leicht in stürmischer Weise statt, so dass entweder spritlösliche rhodaminähnliche oder gar werthlose orangegelbe Farbstoffe entstehen.

Das grösste Interesse bietet die mit Hülfe der Ameisensäure bewirkte Synthese, da hier eine vorzügliche Ausbeute erzielt wird. Die Fähigkeit der Ameisensäure, sich mit alkylirten m-Amidophenolen zu condensiren, beruht jedenfalls auf der Aldehydnatur derselben, da Essigsäure nicht reagirt. Erhitzt man z. B. irgend alkylirtes m-Amidophenol mit entwässertem Glycerin und Oxalsäure auf 110—120°, so tritt Blaufärbung ein, bei höherem Erhitzen wird die Masse schön violett und geht bei 220—230° in feurigroth über. Der entstandene Farbstoff wird nach dem Eintragen in Wasser durch Kochsalz und Chlorzink abgeschieden.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle von Methylenchlorid resp. aromatischen Aldehyden in den Verfahren der Patentanmeldungen F. 4096, 4097 Acetaldehyd, Paraldehyd, freie Ameisensäure oder ein Gemisch von Oxalsäure und Glycerin setzt und diese Körper auf in der NH_2 gruppe mono- oder dimethylirtes bezw. äthylirtes m-Amidophenol oder deren Salze bei 170—180° bei Anwendung von Condensationsmitteln einwirken lässt.

PATENTANMELDUNG L. 5528. KL. 22. A. LEONHARDT & Co. IN MÜHLHEIM I. H.

Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethan.

Vom 25. Juni 1889. — Ausgelegt d. 23. Januar 1890.

Lässt man Formaldehyd auf substituirte Metaamidophenole bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken, so entsteht ein Diphenylmethanderivat. Bei Anwendung von Dimethylamidophenol z. B.

$$CH_2O + 2\,C_6H_4\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_2\end{matrix}$$

$$= H_2O + CH_2\left\{C_6H_3\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right\}_2.$$

1. Eine Lösung von 28 kg Dimethylmetaamidophenol in 60 l Alkohol wird mit einer 30 proc. wässerigen Lösung von 30 kg Formaldehyd versetzt. Es tritt freiwillige Erwärmung ein und nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das gebildete Condensationsproduct Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan krystallinisch aus. Es bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 180° und wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Soda, aus seiner Lösung in Natronlauge durch Essigsäure gefällt.

2. Zu einer Lösung von 33 kg Diäthylmetaamidophenol in 70 l Methylalkohol und 10 l concentrirter Salzsäure giesst man eine 30 proc. Lösung von 3 kg Formaldehyd und versetzt nach längerem Stehen mit einer

Lösung von 15 kg Natriumacetat in 30 l Holzgeist; das ausgeschiedene Condensationsproduct wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Schmelzpunkt 165°.

Die Producte sollen zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl- resp. Tetraäthyldiamidodiphenylmethan durch Behandeln von Dimethyl- resp. Diäthylmetaamidophenol mit Formaldehyd.

PATENTANMELDUNG L. 5765. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM i. H.

Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethanoxyden.

Vom 25. Juni 1889. — Ausgelegt d. 23. Januar 1890.

Erwärmt man Tetramethyl- oder Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan mit Wasser entziehenden Mitteln auf ca. 100°, so tritt Lösung und Gelbfärbung der Masse ein, wobei moleculare Wasserabspaltung stattfindet.

$$CH_2\begin{cases} C_6H_3\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ OH \end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases} OH \\ N(CH_3)_2 \end{cases} \end{cases} - H_2O = CH_2\begin{cases} C_6H_3\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ O \end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases} \\ N(CH_3)_2 \end{cases} \end{cases}$$

also Derivate des Diphenylmethanoxydes.

Die neuen Substanzen besitzen nur basische Eigenschaften. 5 kg Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan werden allmählich in 25 kg concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen und die Mischung alsdann auf dem Wasserbade digerirt. Das Ende der Reaction wird an der schwach gelbrothen Schmelze, sowie daran erkannt, dass eine Probe beim Eingiessen in Wasser sich mit schwach rosenrother Farbe und gelblicher Fluorescenz löst und dass nach dem Uebersättigen mit Natriumhydrat im Filtrat auf Zusatz von Essigsäure kein oder nur wenig Niederschlag entsteht.

Das gebildete Reactionsproduct scheidet sich beim Eingiessen in Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge als röthlich weisser Niederschlag ab. Derselbe löst sich in verdünnten Säuren mit schwach rosenrother Farbe und gelblicher Fluorescenz; die angesäuerten Lösungen werden durch Chlorzink nicht gefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Ueberführung von Tetramethyl- resp. Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan in neue Condensationsproducte durch Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 100° C.

PATENTANMELDUNG L. 5766. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM i. H.

Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Pyrongruppe (Pyronine).

Vom 30. November 1889. — Ausgelegt d. 6. März 1890.

2,7 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd werden in 4 kg concentirter Salzsäure und 120 l Wasser heiss gelöst. Nach dem Erkalten versetzt man die stets schwach sauer zu haltende Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit so lange, als noch Farbstoffbildung erfolgt. Der gebildete Farbstoff wird durch Kochsalz und Chlorzinklösung gefällt und, wenn nöthig, durch Umlösen bei Gegenwart von Chlorzink gereinigt.

Eine kalte Auflösung von 5 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd in 4 kg Salzsäure und 4 kg Essigsäure (50 %) und

200 l Wasser wird mit einer wässrigen Suspension von ca. 4 kg Bleisuperoxyd so lange unter fortwährendem Umrühren versetzt, als noch Farbstoffbildung erfolgt. Nach einigem Stehen wird das gelöste Blei durch Natriumsulfat gefällt und der Farbstoff ausgesalzen. Er löst sich leicht mit prächtig rother Farbe und starker gelber Fluorescenz.

10 kg Tetraäthyldiamidodiphenylmethanoxyd, gelöst in 200 l verdünnter Schwefelsäure (20%) werden mit 30 kg Eisenchloridlösung (1,14) versetzt, dann unter Zusatz von 150 l Chlorzinklösung (1,45) längere Zeit auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Farbstoffbildung erwärmt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von rothen Farbstoffen, genannt Pyronine, durch Behandlung von Tetramethyl- resp. Tetraäthyldiamidodiphenylmethanoxyd mit Oxydationsmitteln.

E. P. 1889, No. 13217. Fr. P. 200401. Vergl. Mon. scient. 1890 S. 751.

PATENTANMELDUNG G. 5605. Kl. 22. A. GERBER & Co. in BASEL.

Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Farbstoffes der Diphenylmethanreihe aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Vom 6. September 1889. — Ausgelegt d. 17. October 1889.

10 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan werden in 200 kg englische Schwefelsäure eingetragen. Nach eingetretener Lösung wird auf 0° gekühlt und unter Umrühren ein auf 0° gekühltes Gemisch von 9,5 kg Salpetersäure von 53% und 30 kg englischer Schwefelsäure langsam zufliessen gelassen, so dass die Temperatur 5° C. nicht übersteigt. Nach einigen Stunden giesst man die Lösung der Dinitroverbindung in 1000 l Eiswasser; ohne diese zu isoliren wird sofort mit 40 kg Zinkstaub reducirt. Nach beendeter Reduction wird filtrirt und soviel Eis zugesetzt, bis die Temperatur von 5 bis 10° C. erreicht ist. Man lässt eine Lösung von 5,7 kg Natriumnitrit in 100 l Wasser zufliessen. Die entstandene Diazoverbindung geht hierbei schon in der Kälte unter starkem Schäumen in die Oxyverbindung über. Zur Entwicklung des Farbstoffs setzt man 50 kg 30 proc. Eisenchloridlösung zu und erhitzt allmählich bis zum Sieden. Durch Zusatz von 200 kg Kochsalz wird der Farbstoff ausgefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Farbstoffs der Diphenylmethanreihe, darin bestehend, dass man Tetramethyldiamidodiphenylmethan zweifach nitrirt, reducirt und diazotirt und die so erhaltene Oxyverbindung durch passende Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Braunstein, Bleisuperoxyd, Chromsäure in den Farbstoff überführt.

No. 51348. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von basischen Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolbenzeïns (Rosindamine).

Erloschen December 1890.

Vom 27. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 28. November 1889. — Ertheilt d. 12. Februar 1890.

I. Darstellung von Resorcinbenzeïnchlorid.

Gleiche Gewichtstheile getrocknetes Resorcinbenzeïn $C_{19}H_{14}O_4$ (O. Döbner, Ber. XIII, 610) und Phosphorpentachlorid werden, innig gemengt, langsam auf 100°, endlich auf 140° erwärmt und bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis in der zähe gewordenen

Schmelze keine Reaction mehr wahrnehmbar ist. Das erkaltete Reactionsproduct wird mit Wasser möglichst fein zerrieben, mehrmals mit kaltem Wasser decantirt, dann mit soviel verdünnter (etwa 1 proc.) Natronlauge versetzt, dass eben alkalische Reaction bleibend auftritt. Nun wird auf einem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet.

Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Chlorid in Gestalt grosser, schwach gelblicher, glänzender Prismen vom Schmelzpunkt 149° C. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

II. Darstellung von Tetramethyl-m-Amidophenolbenzeïn (Tetramethylrosindamin).

Ein Gemenge von 3,4 kg Resorcinbenzeïnchlorid, 1,7 kg salzsaurem Dimethylamin und 1,7 kg Ammoniumacetat wird in einem emaillirten, mit Rührer versehenen Gefäss allmählich auf 120°, endlich auf 150 bis 160° erhitzt. Das Ende der Reaction ist erreicht, wenn die Schmelze fest, grünmetallisch glänzend geworden ist, d. h. nach ca. 1—1 $^{1}/_{2}$ Stunden. Man löst nun die zerkleinerte Schmelze in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt und fällt den Farbstoff mittelst Chlorzink und Kochsalz.

Das so erhaltene salzsaure Tetramethyl-m-Amidophenolbenzeïn stellt braune, metallisch grünglänzende Krystallnadeln dar, löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit prächtig rother Farbe und gelbrother Fluorescenz. Es färbt Wolle und Seide in schwach saurem Bade schön roth; die Färbungen auf Seide fluoresciren gelbroth.

Zur Darstellung von Tetraäthyl-m-Amidophenolbenzeïn- (Tetraäthylrosindamin) verfährt man genau so wie bei der Darstellung des Tetramethyl-m-Amidophenolbenzeïns und ersetzt nur das salzsaure Dimethylamin durch die berechnete Menge salzsauren Diäthylamins.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von rothen basischen Farbstoffen, darin bestehend, dass man Dimethylamin oder Diäthylamin (bezw. deren Salze) auf Resorcinbenzeïnchlorid bei höherer Temperatur einwirken lässt.

Fr. P. 200347.

No. 52030. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von basischen Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolbenzeïns (Rosindamine).

Zusatz zu No. 51348 vom 27. Juli 1889.

Vom 21. August 1889 ab. *December 1890 erloschen.*

Ausgelegt d. 16. December 1889. — Ertheilt d. 9. April 1890.

In dem Patent No. 51348 ist gezeigt worden, dass das Resorcinbenzeïnchlorid mit den secundären Aminen der Fettreihe ausserordentlich leicht rothe, basische Farbstoffe bildet, welche als alkylirte Derivate eines m-Amidophenolbenzeïns angesehen werden können. Mit derselben Leichtigkeit reagirt das Resorcinbenzeïnchlorid mit allen aromatischen Aminen unter Bildung von rothvioletten bis blauvioletten Farbstoffen, welche als symmetrisch dialkylirte m-Amidophenolbenzeïne aufzufassen sind.

Auf diese Weise sind folgende Farbstoffe dargestellt worden:

Farbstoff	Componenten	Nüance
Symm. Diphenylrosindamin . . .	1 M. Chlorid + 2 M. Anilin	blauviolett.
„ Di-p-Tolylrosindamin . . .	1 „ Chlorid + 2 „ p-Toluidin . .	blauviolett.
„ Di-o-Tolylrosindamin . . .	1 „ Chlorid + 2 „ o-Toluidin . .	rothviolett.
„ Dixylylrosindamin . . .	1 „ Chlorid + 2 „ Xylidin . . . (aus technischem Xylol)	violett.
„ Di-α-Naphtylrosindamin .	1 „ Chlorid + 2 M. α-Naphtylamin	violett.
„ Di-β-Naphtylrosindamin .	1 „ Chlorid + 2 „ β-Naphtylamin	blauviolett.

Beispiel: Gleiche Gewichtsmengen Resorcinbenzeïnchlorid und Anilin werden in einem emaillirten Schmelzgefäss mit Rührer langsam auf 100°, dann auf 130° bis 150° erwärmt und dann 1—2 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Der Schmelze wird dann das überschüssige Anilin durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure entzogen, der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol (unter Zusatz von etwas Salzsäure) umkrystallisirt.

Man erhält so das Diphenylrosindamin in Gestalt kupferglänzender Krystalle, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit prächtig blauvioletter Farbe. Es färbt Seide schön blauviolett.

Ebenso ist das Verfahren bei Anwendung der übrigen oben genannten aromatischen Amine.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von rothvioletten bis blauvioletten Farbstoffen, darin bestehend, dass man in dem durch Patent No. 51348 geschützten Verfahren an Stelle von Dimethylamin bezw. von Diäthylamin auf das Resorcinbenzeïnchlorid folgende aromatischen Amine einwirken lässt: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin (aus technischem Xylol), α-Naphtylamin und β-Naphtylamin.

Fr. P. 200347.

PATENTANMELDUNG F. 4097. Kl. 22. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

Vom 17. Juli 1889. — Ausgelegt d. 19. August 1889.

Zusatz zu Patentanmeldung F. 4096.

Es wurde gefunden, dass die Condensation aromatischer Aldehyde mit aromatischen Basen, in welchen die Metastellung durch Hydroxyl besetzt ist, also mit m-Amidophenol oder Abkömmlingen desselben vorzugsweise glatt unter Bildung von Leukobasen verläuft. Die Operation kann entweder in alkoholischer Chlorzinklösung, in Eisessiglösung unter Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink oder mit wenig concentrirter Salzsäure und Chlorzink oder auch mit concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur vorgenommen werden. Es empfiehlt sich, in geschlossenen Gefässen zu arbeiten, um Oxydation oder Verflüchtigung des Aldehyds zu vermeiden.

Die Reaction verläuft wie folgt:

$$R_1 - CHO + 2\,C_6H_4{<}^{OH}_{NR_2R_3}$$

$$= H_2O + R_1 - CH{<}^{C_6H_4{<}^{NR_2R_3}_{OH}}_{C_6H_4{<}^{OH}_{NR_2R_3}}$$

wobei unter R_1 ein Phenylrest oder ein durch andere Gruppen wie NO_2, NH_2, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, OH, CH_3 oder Halogene substituirter Phenylrest, unter R_2 irgend ein Fettalkyl oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest und unter R_3 ein Wasserstoffatom oder ein Fettalkyl verstanden werden kann.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst und

mit Natronlauge annähernd neutralisirt und die Base durch essigsaures Natrium gefällt. Die abgeschiedene Leukobase wird in wenig concentrirter Salzsäure gelöst, mit der doppelten Gewichtsmenge Chlorzink versetzt, oder aber auch in der 3fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gelöst und auf 190—200° bezw. 140—150° längere Zeit in offenem Gefäss unter Umrühren erhitzt.

Die Ueberführung der Kuppelungsproducte von Aldehyden mit in der Amidogruppe methylirten m-Amidophenolen in Farbstoffe vollzieht sich durchweg schneller und bei niederer Temperatur (130—140°) als die der Körper, welche durch Vereinigung von Aldehyden mit in der Amidogruppe äthylirten m-Amidophenolen sich bilden.

Es findet eine intramolekulare Wasserabspaltung statt.

$$R_{I} . CH \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} N \begin{cases} R_{II} \\ R_{III} \end{cases} \\ OH \end{cases} \\ C_6H_3 \begin{cases} OH \\ N \begin{cases} R_{II} \\ R_{III} \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

$$= H_2O + R_{I} . CH \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} N \begin{cases} R_{II} \\ R_{III} \end{cases} \\ O \end{cases} \\ C_6H_3 \begin{cases} N \begin{cases} R_{II} \\ R_{III} \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

Die Schmelze wird in wenig Wasser gegossen, aufgekocht und, falls Chlorzink angewendet wurde, der Farbstoff direct mittelst Kochsalz gefällt.

Die neuen Farbstoffe färben thierische Faser, insbesondere Seide und tannirte Pflanzenfaser ähnlich wie Rhodamine.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von rothen basischen Farbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle von Methylenchlorid, -bromid, -jodid auf m-Oxydimethyl- bezw. -diäthylanilin:

I. Zur Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe, Benzaldehyd, m- oder p-Nitrobenzaldehyd, o-, m- oder p-Oxybenzaldehyd einerseits, mit in der NH_2 gruppe methylirten oder äthylirten m-Amidophenolen resp. deren Salzen, andererseits, bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, wie concentrirte Schwefelsäure, am besten Chlorzink, bei Wasserbadtemperatur verschmilzt.

II. Zur Darstellung neuer rother Farbstoffe, die aus Benzaldehyd, m- oder p-Amidobenzaldehyd, Dimethyl-p-amidobenzaldehyd, o- oder p-Oxybenzaldehyd einerseits und m-Oxymono- oder dimethyl- resp.-äthylanilin andrerseits entstehenden Leukobasen mit wasserentziehenden Mitteln, wie concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink bei Temperaturen von 160—210° behandelt.

Fr. P. 198785. E. P. 1889, No. 8673.

Die nach obigen Verfahren darstellbaren rhodaminartigen Farbstoffe, welche bisher nicht in den Handel kamen, sind vermuthlich identisch mit den ebenfalls nicht fabricirten der vorhergehenden D. R. P. 51348* 52030*, sowie mit den sog. Rosaminen von Heumann und H. Rey, Ber. XXII 3001 aus Benzotrichlorid und m-Amidophenolen. Ihre Constitution wäre demnach:

$$C_6H_5 - C \begin{cases} C_6H_3 - N(CH_3)_2 \\ \quad O \\ C_6H_3 = N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

Phtaleïne.

No. 44002. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenol-Phtaleïns.

Vom 13. November 1887 ab.

Ausgelegt d. 9. Februar 1887. — Ertheilt d. 6. Juni 1888.

Die Erfindung besteht in der Darstellung einer neuen Reihe von gelb- bis violettrothen Phtaleïnfarbstoffen, welche zum Hinweis auf ihren vorherrschenden Farbenton und basischen Charakter mit dem Namen Rhodamine bezeichnet werden sollen.

Das erste Glied dieser Reihe ist das durch Condensation von 1 Molecül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molecülen m-Amidophenol entstehende Rhodamin (Phtaleïn des Amidophenols). Dasselbe unterscheidet sich von dem analog constituirten Fluoresceïn (Phtaleïn des Resorcins) insbesondere durch die entgegengesetzte Natur der beiderseitigen salzbildenden Gruppen.

Dieser für das Gesammtverhalten der Rhodamine wesentliche Unterschied ist aus nachstehenden Formeln erkennbar:

$$\text{Fluoresceïn} = C_{20}H_{10}O_3 = (OH)_2$$
$$\text{Rhodamin} = C_{20}H_{10}O_3 = (NH_2)_2$$

In ähnlicher Weise, wie sich aus dem Fluoresceïn durch Substitution in dem Phtalsäure- oder Resorcinrest die zahlreichen Glieder der Eosinklasse ableiten, lassen sich nun auch z. B. durch Anwendung von Chlor- oder Oxyphtalsäuren an Stelle des Phtalsäureanhydrids, Einwirkung von Halogenen u. s. w. entsprechende Derivate des Rhodamins erhalten, von denen einige eine gewerbliche Verwendung in Aussicht stellen.

Dagegen wird durch die Amidogruppe des Rhodamins die Darstellung einer Reihe von Substitutionsderivaten ermöglicht, für welche sich in der Gruppe des Fluoresceïns keine Analoga finden. Derartige Derivate entstehen durch den Ersatz der Amidwasserstoffe des Rhodamins und seiner im Phtalsäurereste substituirten Abkömmlinge durch Alkoholradicale und Kohlenwasserstoffreste (Phenyl u. s. w.). Während in diesen Derivaten noch der basische Charakter des ursprünglichen Rhodamins hervortritt, steigert sich der Farbenton mit zunehmendem Moleculargewicht der substituirenden Atomgruppen von Röthlichgelb bis zu den bläulichsten Nüancen von Roth und noch darüber hinaus bis zu Violett. Einige dieser Farbstoffe rivalisiren an Schönheit und Fluorescenz auf der Faser mit ähnlich färbenden Gliedern der Eosinklasse, überragen dieselben aber insgesammt durch ihre grössere Beständigkeit gegen Luft und Licht.

In Nachstehendem wird zunächst die Darstellung des Rhodamins und der durch den völligen Austausch seiner Amidowasserstoffe gegen Methyl und Aethyl entstehenden Alkylderivate beschrieben.

I. Darstellung des Rhodamins.

Im Gegensatz zu dem Fluoresceïn lässt sich das Phtaleïn des m-Amidophenols nicht

durch einfaches Zusammenschmelzen seiner Componenten darstellen. Zur Condensation des m-Amidophenols mit Phtalsäureanhydrid und zum Schutze seiner Amidogruppe hat sich die Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure in starkem Ueberschusse als erforderlich erwiesen.

Man trägt z. B. 1,4 kg krystallisirtes salzsaures m-Amidophenol in 10 kg Schwefelsäure (66° B) nach und nach unter fortwährendem Umrühren ein, setzt nach vollständig erfolgter Auflösung 2 kg Phtalsäureanhydrid hinzu und erhitzt während 3 bis 4 Stunden auf 180 bis 190° C. Nach dem Erkalten wird die dunkelrothbraune Schmelze in ca. 80 L. Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salzsaure Rhodamin abfiltrirt und durch wiederholtes Umlösen aus heissem salzsäurehaltigem Wasser vollens gereinigt.

In reinem Zustande bildet der so erhaltene Farbstoff grüne metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol, schwierig in kaltem und reichlicher in heissem Wasser mit gelber Farbe lösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine lebhafte grüne Fluorescenz. Dieselbe bleibt im Gegensatze zu der ähnlichen Fluorescenz der alkalischen Fluoresceïnlösungen auch nach starkem Ansäuern mit Salzsäure bestehen, verschwindet aber auf Zusatz von Kalilauge.

Aus seinen nicht zu verdünnten kalten wässrigen Lösungen wird das Rhodaminchlorhydrat durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich die Farbbase in schwer löslichen Krystallschuppen ab, die sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol, Amylalkohol, Anilin u. s. w. lösen. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu den farblosen Aether- oder Benzollösungen der Base scheidet sich sofort das Chlorhydrat in Krystallflimmern ab, welche das Licht mit charakteristisch purpurner Farbe durchlassen.

Die Lösungen des Rhodamins in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz.

Durch Zinkstaub und Ammoniak werden die Lösungen des Farbstoffes entfärbt, die ursprüngliche Farbe erscheint aber wieder auf Zusatz von Ferricyankalium.

Ebenfalls verschwindet die Farbe und Fluorescenz, wenn eine wässrige und angesäuerte Rhodaminlösung in der Kälte nach und nach mit der erforderlichen Menge einer verdünnten Natriumnitritlösung versetzt wird. Beim Aufkochen der so erhaltenen Diazoverbindung entsteht dann Fluoresceïn.

Eine alkoholische Lösung des Farbstoffes färbt sich auf Zusatz von Brom eosinroth und scheidet beim Vermischen mit Wasser einen scharlachrothen, in Alkalien löslichen Niederschlag ab.

Eine ähnliche Farbenwandlung erleidet der Farbstoff beim Erhitzen mit Jodmethyl, Bromäthyl, Benzylchlorid u. s. w. unter Bildung seiner in Nachstehendem näher zu beschreibenden Alkylderivate.

Die Rhodaminsalze zeigen nach Art der basischen Farbstoffe erhebliche Verwandtschaft zu Tanninbeizen und lassen sich mit Hülfe derselben in gelblichrothen Tönen auf Pflanzenfasern fixiren. Zu Wolle und Seide hat der Farbstoff geringere Affinität. Seine Färbebäder lassen sich nicht vollständig erschöpfen. Die so erzielten hellen Färbungen besitzen aber eine schöne röthlichgelbe oder fleischfarbene Nüance und zeichnen sich durch einen beträchtlichen Grad von Lichtbeständigkeit, sowie durch grüne Fluorescenz auf der Faser von ähnlichen Färbungen mit Eosinfarbstoffen aus.

II. Darstellung der alkylirten Rhodamine.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die Amidwasserstoffe des Rhodamins durch Behandlung desselben mit Alkylhalogenen gegen Methyl, Aethyl, Benzyl u. s. w. austauschen und auf diesem Wege rothe Farbstoffe von werthvollen Färbeeigenschaften erhalten, so entstehen z. B. die in Nachstehendem beschriebenen methylirten und äthylirten Rhodamine, wenn man ein Gemisch von 1 Gewichtstheil Rhodaminchlorhydrat mit 3 Gewichtstheilen Jodmethyl bezw. Bromäthyl und 6 Gewichtstheilen Methyl- bezw. Aethylalkohol in Autoclaven während 3 bis 4 Stunden auf ca. 150° C. erhitzt. Aus dem Reactionsproduct destillirt man dann die flüchtigen Bestandtheile ab, setzt die Farbbase durch Kalilauge in Freiheit, extrahirt mit Benzol und scheidet aus den Benzolextracten den alkylirten Farbstoff durch Zusatz von

verdünnter Salzsäure in Form seines Chlorhydrates ab.

Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des angewandten Alkylhalogens erhält man auf diesem Wege mehr oder minder vollständig alkylirte Rhodamine von entsprechend gelblicherem oder bläulicherem Farbenton.

Zur Darstellung einheitlicher Producte geht man indessen vortheilhafter von den entsprechend alkylirten m-Amidophenolderivaten aus und condensirt diese im Zustande möglichster Reinheit direct mit Phtalsäureanhydrid. Aus Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-Amidophenol lassen sich z. B. die Tetramethyl- und Tetraäthylrhodamine nach dieser Methode mit Leichtigkeit erhalten.

Die genannten Dialkylderivate des m-Amidophenols sind bisher unbekannt. Zu ihrer Darstellung kann man sich der bekannten m-Amidoverbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins bedienen, indem man diese von Groll (Ber. d. d. chem. Ges. 1886, S. 200) beschriebenen Körper in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Sodalösung übersättigt und der Phenolkörper mit Aether oder Benzol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, Destillation des Rückstandes im Vacuum oder im Kohlensäurestrom und Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man das Dimethyl-m-Amidophenol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 86° C.

Diäthyl-m-Amidophenol krystallisirt in farblosen harten Krystallen vom Schmelzpunkte 74° C.

Diese Dialkylderivate des m-Amidophenols lassen sich ebenfalls durch directe Behandlung des m-Amidophenols mit den betreffenden Alkylhalogenen, oder einfacher durch Erhitzen des m-Amidophenolchlorhydrats mit Methyl- bezw. Aethylalkohol darstellen.

Zur Darstellung des Dimethyl-m-Amidophenols verfährt man z. B. zweckmässig folgendermassen:

Eine Mischung von 1 kg krystallisirtem salzsaurem m-Amidophenol mit 3 kg Methylalkohol wird im Autoclaven während 8 Stunden auf ungefähr 170° C. erhitzt. Nach dem Abdestilliren des unverbrauchten Holzgeistes wird der Destillationsrückstand mit überschüssiger Sodalösung digerirt und nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden verdampft und das so erhaltene rohe Dimethyl-m-amidophenol, wie vorstehend angegeben, durch Destillation und Krystallisation vollends gereinigt.

In ähnlicher Weise erhält man das Diäthyl-m-Amidophenol durch Erhitzen des salzsauren m-Amidophenols mit der dreifachen Gewichtsmenge Aethylalkohol während 10 Stunden auf 170° C. Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem, die Krystallisation verhinderndem Monoäthyl-m-amidophenol empfiehlt es sich in diesem Falle, das durch Destillation im Vacuum oder Kohlensäurestrom gereinigte Product in verdünnter Essigsäure zu lösen und die Lösung fractionirt mit Soda zu fällen, bis die sich abscheidenden Oeltropfen beim Abkühlen und Berühren mit einem Krystall des Diäthyl-m-amidophenols krystallinisch erstarren. Man filtrit dann, fällt die Lösung vollends mit Soda und krystallisirt den so gereinigten Phenolkörper schliesslich aus einem passenden Lösungsmittel z. B. aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Petroleum.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen dialkylirten m-Amidophenolen lassen sich nun die entsprechenden Rhodamine durch Condensation mit Phtalsäureanhydrid in folgender Weise darstellen:

a) Darstellung des Tetramethylrhodamins.

In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittelst eines Oelbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-m-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid bei möglichst verhindertem Luftzutritt während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175° C. erhitzt. Am Schluss der Operation erstarrt die Schmelze. Das krystallinische metallisch grüne Schmelzproduct löst sich in Alkohol mit reiner karmoisinrother Farbe und besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethylrhodamins, welches sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht in reinem und schön krystallisirtem Zustande erhalten lässt.

Wegen der Unlöslichkeit dieses Phtalats in Wasser ist es indessen zweckmässig, den

Farbstoff in die verwendbarere Form seines wasserlöslichen Chlorhydrats überzuführen. Zu diesem Zwecke wird die feingepulverte Schmelze mehrere Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (10 kg Ammoniak von ca. 18% NH_3 und 160 l Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur digerirt und dann die so in Freiheit gesetzte Farbbase durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol extrahirt. Die farblosen Benzolauszüge werden darauf so lange mit sehr verdünnter heisser Salzsäure versetzt, bis denselben die Farbbase entzogen ist. Aus den von der Benzolschicht getrennten wässrigen Lösungen scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat des Tetramethylrhodamins in grünen bronceglänzenden Kryställchen ab.

Die Aufarbeitung der Rhodaminschmelze lässt sich in mannigfacher Weise abändern. Statt des Ammoniaks kann man auch andere Alkalien und statt des Benzols andere Lösungsmittel zur Isolirung der Farbbase anwenden und letztere dann in andere wasserlösliche Salze, z. B. in das Sulfat oder Oxalat, überführen. Man kann ferner das in der Schmelze enthaltene Phtalat durch Digeriren mit heisser concentrirter Sodalösung zerlegen und die rückständige Farbbase ohne Anwendung von Lösungsmitteln durch directe Behandlung mit den entsprechenden Säuren in ihre wasserlöslichen Salze umwandeln.

Das Tetramethylrhodamin ist durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

Das vorerwähnte Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit prächtig carmoisinrother Farbe, die verdünnten Lösungen besitzen eine starke orangegelbe Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in grün metallisch glänzende Krystallflittern ab, die, so lange sie in der Flüssigkeit suspendirt sind, das Licht mit einer charakteristischen violetten oder blauen Farbe durchlassen. Ein grosser Ueberschuss von concentrirter Salzsäure lässt die Farbe der verdünnten wässrigen Lösung in Scharlachroth oder Orange umschlagen.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe auf.

Die Farbbase ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und löst sich ziemlich schwer in Aether und Benzol. Die Lösungen in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln sind farblos, auf Zusatz einer verdünnten Säure erscheint aber sofort die prächtige carmoisinrothe Färbung des betreffenden Rhodaminsalzes.

Die Farbstofflösungen werden schnell und in der Kälte durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub entfärbt, die ursprüngliche Färbung wird durch Ferricyankalium sofort wieder hergestellt.

Auf animalischer Faser lassen sich in neutralem oder schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade mit Tetramethylrhodamin sehr schöne und lichtbeständige Nüancen von zartestem Rosa bis zum vollen Carmoisinroth erzielen. Die Färbungen auf tannirter Baumwolle sind im Vergleich mit diesen etwas bläulicher und trüber.

b) Darstellung des Tetraäthylrhodamins.

Die Condensation des Diäthyl-m-amidophenols mit dem Phtalsäureanhydrid verläuft in derselben Weise und unter denselben Erscheinungen wie die seines niederen Homologen.

Man erhitzt z. B. in gleicher Weise eine Mischung von 10 kg Diäthyl-m-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid während 4—5 Stunden auf 170—175° C., bis die Schmelze krystallinisch erstarrt, und führt dann das so erhaltene Phtalat in der vorstehend beschriebenen Weise in die Farbbase und dann in das wasserlösliche Chlorhydrat des Tetraäthylrhodamins über.

Auch die Eigenschaften des äthylirten Rhodamins sind denen der Tetramethylverbindung sehr ähnlich, nur ist die freie Farbbase in Wasser löslich und löst sich auch viel reichlicher in Benzin und Aether.

Die Farbe der Lösungen und Färbungen des Tetraäthylrhodamins ist etwas bläulicher als die des methylirten Farbstoffes. Bemerkenswerth ist auch noch seine grössere Verwandtschaft zur animalischen Faser als die des Tetramethylrhodamins.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des Rhodamins (Phtaleïn des m-Amidophenols), darin bestehend, dass 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen m-Amidophenol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure condensirt wird.

2. Verfahren zur Darstellung der in den Amidogruppen des unter 1. genannten Rhodamins methylirten bezw. äthylirten Derivate desselben, darin bestehend, dass Rhodamin mit Methyl- bezw. Aethylhalogenen erhitzt wird.
3. Verfahren zur Darstellung des Tetramethyl- bezw. Tetraäthylrhodamins, darin bestehend, dass 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-Amidophenol mit Ausschluss oder in Gegenwart von Condensationsmitteln condensirt wird.
4. Verfahren zur Darstellung des unter 3 genannten Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-amidophenols, darin bestehend, dass man m-Amidodimethylanilin bezw. m-Amidodiäthylanilin diazotirt, dann die so erhaltenen Diazoverbindungen durch Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen zersetzt und die entstandenen dialkylirten m-Amidophenole durch Extraction mit indifferenten Lösungsmitteln, Destillation und Krystallisation in festem Zustande abscheidet.
5. Verfahren zur Darstellung der unter 3 und 4 genannten dialkylirten m-Amidophenole, darin bestehend, dass man m-Amidophenol mit Methyl- bezw. Aethylhalogenen, oder das Chlorhydrat des m-Amidophenols mit Methyl- bezw. Aethylalkohol erhitzt und die so entstandenen dialkylirten m-Amidophenole in der unter 4. genannten Weise in festem Zustande abscheidet.

A. P. 377349. Tetramethylrhodamin, 377350 Tetraäthylrhodamin (M. Ceresole A to Badische Anilin und Sodafabrik.) E. P. 1887, No. 15374. Fr. P. 186697, 198173.

Das Rhodamin des Handels ist das salzsaure Salz des Diäthylamidophenolphtaleïns, es erzeugt auf Wolle und Seide bläulich rosarothe Töne, deren Lichtechtheit die der bisherigen Eosin- etc. Färbungen erheblich übertrifft. Die intensiv ziegelrothe Fluorescenz seiner Lösungen tritt namentlich schön auf der Seidenfaser hervor.

Bezüglich der Darstellung von Diäthyl-m-amidophenol vergl. D. R. P. 44792. Die in den folgenden Zusatzpatenten beschriebenen höheren Homologen des Tetraäthylrhodamins scheinen nicht in den Handel zu kommen.

No. 45263. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns.

Zusatz zu No. 44002 vom 13. November 1887.

Vom 14. Februar 1888 ab.

Ausgelegt d. 14. Juni 1888. — Ertheilt d. 26. September 1888.

I. Zur Darstellung der im Haupt-Patent No. 44002 erwähnten Abkömmlinge des Rhodamins, bei denen Amidowasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffreste, z. B. Phenyl, ersetzt ist, geht man von den entsprechenden Phenyl- etc. Substitutionsproducten des m-Amido-phenols aus, die man zweckmässig aus dem Resorcin nach bekannter Methode (Berichte 1881, S. 2345) durch Erhitzen mit aromatischen Aminen darstellt.

Darstellung des symmetrischen Diphenylrhodamins (Phtaleïn des m-Monophenylamidophenols).

15 kg Monophenyl-m-Amidophenol (m-Oxydiphenylamin Ber. 1883, S. 2786) 10 kg Phtalsäureanhydrid und 10 kg Chlorzink werden in einem emaillirten Kessel unter Umrühren und möglichst beschränktem Luftzutritt während 4 bis 5 Stunden bei 160 bis 170° verschmolzen.

Die tief violette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, durch längeres Digeriren mit verdünntem Ammoniak in der Wärme vom Chlorzink und dem Phtalsäureanhydrid befreit, abfiltrirt und getrocknet.

Die so erhaltene freie Diphenylrhodaminbase ist in kaltem wie in heissem Wasser

unlöslich, schwer löslich in Aether und Benzol; aus der farblosen Benzollösung scheidet sich die Base auf Zusatz von Ligroin in blauen Flocken ab. Alkohol löst in merklicher Menge erst beim Erwärmen, auf Salzsäurezusatz tritt sofortige Lösung mit intensiv violetter Farbe ein. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit weinrother Farbe. Alkoholische Lösungen werden beim Digeriren mit Zinkstaub und Ammoniak rasch entfärbt, auf Zusatz von Ferricyankalium tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf.

II. Als Beispiel für Rhodamin, bei dessen Herstellung das Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid der Oxyphtalsäure ersetzt wird, sei die Darstellung des symmetrischen β-Oxy-diphenylrhodamins beschrieben:

10 kg Monophenyl-m-Amidophenol und 10 kg β-Oxyphtalsäureanhydrid (Berichte 1877, S. 1082) werden während 5 bis 6 Stunden bei 160 bis 170° C. im emaillirten Kessel unter Umrühren bei gehindertem Luftzutritt geschmolzen. Die dunkelviolette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff durch Zusatz von Salmiaklösung gefällt. Man filtrirt, wäscht und trocknet.

Die Farbbase ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und in concentrirter Schwefelsäure mit scharlachrother Farbe löslich. Dagegen nehmen verdünnte Lösungen von Kali- oder Natronhydrat den Farbstoff leicht mit weinrother Farbe auf. Mit derselben Farbe ist er auch in Alkohol löslich.

Auf Seide und Wolle lassen sich mit diesem Farbstoff im sauren Bade violette Färbungen erhalten. Dieselben sind von rötherer Nüance als die entsprechenden Färbungen des unter I. beschriebenen Phtaleïns.

III. Rhodamin aus gechlorten Phtalsäuren.

a) Zur Darstellung von Dichlortetramethylrhodamin werden 10 kg Dichlorphtalsäureanhydrid, 12,5 kg Dimethyl-m-Amidophenol und 6 kg Chlorzink im emaillirten Kessel und bei verhindertem Luftzutritt während 5 bis 6 Stunden bei ca. 160° C. verschmolzen.

Die gepulverte Rohschmelze wird zweckmässig in 175 kg Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren in der Wärme gelöst und die erkaltete Lösung in ungefähr 900 l kalten Wassers im dünnen Strahl einfliessen gelassen. Der ausgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gut gewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser ist derselbe sehr wenig, in heissem Wasser reichlicher mit violettrother Farbe löslich. Alkohol löst das gechlorte Phtaleïn leicht mit bläulichrother Farbe, die verdünnten Lösungen besitzen lebhaft rothe Fluorescenz. In verdünnten wässerigen Lösungen von kaustischen oder kohlensauren Alkalien löst sich der Farbstoff in der Kälte leicht mit rothvioletter Farbe und rother Fluorescenz. Beim Erwärmen oder Zusatz von concentrirter Alkalilauge scheidet sich die Farbbase zum Theil ab. In Benzol ist dieselbe mit schwach röthlicher Farbe löslich, die Lösung in Aether ist farblos. Auf Zusatz von Säure tritt sofort die violettrothe Farbe der entsprechenden Salze auf, die bei Anwendung eines Ueberschusses von Salzsäure in das Scharlachrothe und von concentrirter Schwefelsäure in das Braune umschlägt.

Gegen Zinkstaub und Ammoniak zeigt der Farbstoff das bei den früher beschriebenen Rhodaminen geschilderte Verhalten.

Dichlortetramethylrhodamin färbt Seide lila mit intensiv rother Fluorescenz, Wolle bläulichroth und tannirte Baumwolle bläulichviolett.

b) Zur Darstellung von Dichlortetraäthylrhodamin ersetzt man in dem vorhergehenden Verfahren die daselbst angegebene Menge von Dimethyl-m-Amidophenol durch 15 kg Diäthyl-m-Amidophenol und verfährt im Uebrigen wie beschrieben.

Der resultirende Farbstoff unterscheidet sich von seinem niederen Homologen durch die leichtere Löslichkeit der freien Farbbase in Benzol, Aether und Ligroïn und durch die trägere Löslichkeit der Salze des Farbstoffes in schwach alkalischen Laugen. Die Färbungen auf Seide und Wolle sind ähnlich, aber bläulicher als die des Dichlortetramethylrhodamins.

Bei den im Vorstehenden (I. bis III.) beschriebenen Farbstoffdarstellungen kann man die Anhydride der Phtalsäure und ihrer Oxy- und Chlorderivate durch die entsprechenden Phtalsäuren ersetzen, wenn man die Anhydridbildung in der Schmelze selbst, sei es durch gesteigerte Temperatur, sei es durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, sich vollziehen lässt.

Bei Anwendung der Anhydride tritt die Farbstoffcondensation in allen Fällen auch ohne die beschriebene Mitwirkung des Chlorzinks, indessen nicht so glatt und vollständig ein.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diphenylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3. des Haupt-Patentes genannten Dimethyl- oder Diäthyl-m-Amidophenols 2 Moleciile Monophenyl-m-Amidophenol (m-Oxydiphenylamin) durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (1 Molecül) mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, condensirt werden.
2. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem β-Oxydiphenylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle der in dem Patent-Anspruch 3. des Haupt-Patentes genannten Rhodamincomponenten (Dimethyl- oder Diäthyl-m-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid) einerseits Monophenyl-m-Amidophenol (2 Molecüle) und andererseits β-Oxyphtalsäureanhydrid (1 Molecül) durch Erhitzen, mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, mit einander condensirt werden.
3. Verfahren zur Darstellung von Dichlortetramethylrhodamin bezw. von Dichlortetraäthylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3. des Hauptpatentes genannten Phtalsäureanhydrids 1 Molecül Dichlorphtalsäureanhydrid mit 2 Molecülen Dimethyl-m-Amidophenol durch Erhitzen, mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt wird.
4. Ersatz der in den vorstehenden Patent-Ansprüchen 1. bis 3. genannten Anhydride durch die entsprechenden Phtalsäuren bei gleichzeitiger Anwendung von wasserentziehenden Mitteln oder einer für die Anhydridbildung erforderlichen höheren Temperatur.

No. 46354. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenol-Phtaleïns.

Zweiter Zusatz zu No. 44002 vom 13. November 1887.

Vom 3. Mai 1888 ab.

Ausgelegt d. 17. September 1888. — Ertheilt den 2. Januar 1889.

Darstellung des symmetrischen Diäthyl-Diphenyl-Rhodamins (Phenyläthyl-m-amidophenol-Phtaleïn):

Man verschmilzt z. B. 16 kg m-Oxyäthyldiphenylamin mit 6 kg Phtalsäureanhydrid und 10 kg Chlorzink während 5 Stunden im Oelbad bei ca. 175—185° C.

Die kupferglänzende Schmelze wird nach dem Pulvern mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnten Alkalien und hierauf wieder mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Schliesslich wird der Farbstoff in salzsäurehaltigem Sprit umgelöst.

Er bildet ein kupferglänzendes, in Wasser unlösliches, in Sprit leicht lösliches Pulver. Auf Seide erzeugt es ein fluorescirendes rothstichiges Violett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diäthyldiphenyl-Rhodamin (Phenyläthyl-m-amidophenol-Phtaleïn), darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3. des Haupt-Patentes genannten Dimethyl- oder Diäthyl-m-amidophenols 2 Molecüle Aethylphenyl-m-amidophenol (m-Oxyäthyldiphenylamin) durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (1 Molecül) mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt werden.

Fr. P. 192675 vom 29. Aug. 1888. Gilliard Monnet & Cartier, Diphenyldimethyl- (äthyl-, benzyl-, naphtyl-, acetyl-) rhodamin.

No. 46807. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns.

Dritter Zusatz zu No. 44002.

Vom 29. April 1888 ab.

Ausgelegt d. 29. October 1888. — Ertheilt d. 13. Februar 1889.

Ueberführung des symmetrischen Diphenylrhodamins (Phenyl-m-amidophenolphtaleïn) in einen wasserlöslichen Farbstoff.

1 kg symmetrisches Diphenylrhodamin (Patent No. 45263, Anspruch 1.) wird in 3—4 kg rauchende Schwefelsäure von ca. 20—30 % Anhydridgehalt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingetragen und solange bei gewöhnlicher Temperatur (zweckmässig bei 20—30° C.) digerirt, bis eine Probe sich vollständig in alkalischem Wasser auflöst. Man trägt hierauf in Wasser ein, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt und stellt in üblicher Weise das Natronsalz dar. Dieses löst sich leicht in Wasser mit violettrother Farbe; auf Zusatz von Salzsäure fällt die freie Sulfosäure zum grossen Theil unlöslich aus.

Die Ausfärbungen auf Seide sind violett, zeigen starke Fluorescenz und eine bedeutend rothstichigere Nüance als der nicht sulfonirte Farbstoff. Die Färbungen besitzen einen bemerkenswerthen Grad von Echtheit gegen Luft und Licht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Ueberführung des nach dem Verfahren des ersten Zusatz-Patentes No. 45263, Patent-Anspruch 1, dargestellten symmetrischen Diphenylrhodamins (Phenyl-m-amidophenolphtaleïn) in einen wasserlöslichen Farbstoff durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur.

No. 47451. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns.

Vierter Zusatz zu No. 44002.

Vom 8. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 19. November 1888. — Ertheilt d. 10. April 1889.

1. Darstellung von Tetrachlor-tetramethyl-Rhodamin.

3 kg Dimethyl-m-amidophenol werden mit 6,5 kg Tetrachlorphtalsäureanhydrid während 5 Stunden bei 180—190° C. verschmolzen. Die dunkelblaue Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen metallglänzenden Masse.

Zur Entfernung der überschüssigen Tetrachlorphtalsäure wird die fein gepulverte Schmelze während mehrerer Stunden mit verdünntem Ammoniak behandelt, hierauf wird die theilweise in Lösung gebrachte Farbbase durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden. Man filtrirt ab und wäscht den Rückstand mit Salzwasser.

Durch Umlösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Sprit wird der Farbstoff schliesslich in Form eines dunkelvioletten, in Wasser fast unlöslichen Pulvers erhalten.

Derselbe löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe und kupferrother Fluorescenz. Auf Seide erzeugt er eine rothviolette, stark fluorescirende Färbung.

2. Darstellung von Tetrachlor-tetraäthyl-Rhodamin.

Dieser Körper wird ganz analog dem Tetrachlor-tetramethyl-Rhodamin erhalten, mit dem Unterschiede, dass man an Stelle des Dimethyl-m-amidophenols das Diäthyl-

m-amidophenol verwendet. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein violettes, metallglänzendes Pulver dar; er ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol mit violetter Färbung auf; er wird in Spritlösung oder in Teigform zum Färben verwendet und erzeugt auf Seide eine rothviolette Nüance, welche eine äusserst starke kupferrothe Fluorescenz besitzt.

3. Darstellung von Dichlor-diphenyl-Rhodamin.

7 kg Monophenyl-m-amidophenol (m-Oxydiphenylamin), 5 kg Dichlorphtalsäure und 8 kg Chlorzink werden während 5 Stunden auf 170—200° C. erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert, wiederholt mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser ausgekocht und der Farbstoff schliesslich durch Umlösen in Alkohol rein erhalten. Derselbe bildet ein tief indigoblaues, metallglänzendes Pulver, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, dagegen löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Auf Seide erzeugt dieses Dichlorphtaleïn des Phenyl-m-amidophenols ein stark fluorescirendes Blau.

4. Darstellung von Tetrachlor-Diphenyl-Rhodamin.

7 kg Monophenyl-m-amidophenol (m-Oxydiphenylamin), 6 kg Tetrachlorphtalsäure und 8 kg Chlorzink werden während 5 Stunden bei 180—210° C. verschmolzen. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der vorstehend unter 3. beschriebenen Weise.

Dieses Tetrachlorphtaleïn des Phenyl-m-amidophenols stellt ein schwarzgrünes Pulver dar, das sich ziemlich schwierig in heissem Alkohol mit graublauer Farbe auflöst. Die Ausfärbungen auf Seide sind grau und zeigen starke Fluorescenz.

5. Darstellung von symmetrischem Di-p-tolyl-Rhodamin (p-Tolyl-m-amidophenolphtaleïn).

20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin (Hatschek und Zega, J. f. pr. Ch. (2) Bd. 33, S. 209), 8 kg Phtalsäureanhydrid und 14 kg Chlorzink werden während 4 Stunden auf 165 bis 170° C. erhitzt. Die metallglänzende Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert und zur Entfernung des Chlorzinks und von unangegriffenem m-Oxyphenyl-p-tolylamin wiederholt mit heisser, verdünnter Salzsäure und verdünnten Alkalien ausgekocht und schliesslich mit heissem Wasser ausgewaschen.

Durch Auflösen des so gereinigten Rückstandes in Alkohol, unter Zusatz der genügenden Menge Salzsäure und Verdunsten des Lösungsmittels, erhält man den reinen Farbstoff. Man kann auch die alkoholische Lösung in salzsäurehaltiges Wasser eintragen und den Niederschlag in Teigform zum Färben verwenden.

Der Farbstoff stellt ein kupferglänzendes Pulver dar, welches sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst. Die Lösungen zeigen kupferrothe Fluorescenz. Er ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, sowie in Aether und Benzol.

Die Färbungen auf Seide sind blauviolett mit kupferfarbiger Fluorescenz. Die damit erzeugten Nüancen sind erheblich blaustichiger als die aus dem Diphenylrhodamin.

6. Darstellung von symmetrischem Dichlor-di-p-tolyl-Rhodamin (p-Tolyl-m-amidophenoldichlorphtaleïn).

20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin, 12 kg Dichlorphtalsäureanhydrid und 15 kg Chlorzink werden während 4 Stunden bei 180 bis 190° C. verschmolzen.

Die Verarbeitung der Schmelze auf den Farbstoff geschieht in der unter 5. beschriebenen Weise. Der Farbstoff stellt ein schwarzblaues, spritlösliches Pulver dar und erzeugt auf Seide ein fluorescirendes Blau.

7. Darstellung von symmetrischem Tetrachlor-di-p-tolyl-Rhodamin (p-Tolyl-m-amidophenoltetrachlorphtaleïn).

20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin, 15 kg Tetrachlorphtalsäureanhydrid und 15 kg Chlorzink werden während 5 Stunden bei 180 bis 190° C. verschmolzen.

Der wie vorstehend gereinigte Farbstoff wird als ein dunkelblaugrünes, spritlösliches Pulver erhalten und erzeugt auf der animalischen Faser ein kupferfarbig fluorescirendes Grau.

Ersetzt man in den vorstehend unter 5., 6. und 7. beschriebenen Verfahren die p-Tolylverbindung durch das isomere m-Oxy-

phenyl-o-tolylamin (Philipp, J. f. pr. Ch. (2) Band 34, S. 70), so erhält man das symmetrische Di-o-tolyl-Rhodamin bezw. dessen Dichlor- und Tetrachlorderivate. Dieselben sind spritlösliche Farbstoffe und erzeugen etwas röthere Nüancen als die entsprechenden Phtaleïne und Chlorphtaleïne aus Oxydiphenylamin und m-Oxy-phenyl-p-tolylamin.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Tetrachlor-tetramethyl-Rhodamin bezw. von Tetrachlor-tetraäthyl-Rhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3. des Haupt-Patentes genannten Phtalsäureanhydrids 1 Molecül Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit 2 Molecülen Dimethyl-m-amidophenol bezw. Diäthyl-m-amidophenol durch Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt wird.
2. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Dichlor-diphenyl-Rhodamin (Phenyl-m-amidophenol-Dichlorphtaleïn), bezw. von symmetrischem Tetrachlor-diphenyl-Rhodamin (Phenol-m-amidophenol-tetrachlorphtaleïn), darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 1. des ersten Zusatz-Patentes No. 45263 genannten Phtalsäureanhydrids 1 Molecül Dichlorphtalsäureanhydrid mit 2 Molecülen Monophenyl-m-amidophenol (m-Oxydiphenylamin) durch Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt wird.
3. Verfahren zur Darstellung von symmetrischen Ditolyl-Rhodaminen (Tolyl-m-amidophenolphtaleïnen), darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 1. des ersten Zusatz-Patentes No. 45263 genannten Monophenyl-m-amidophenols (m-Oxydiphenylamins) 2 Molecüle p- bezw. o-Monotolyl-m-amidophenol (m-Oxyphenyl-(p,o) tolylamin) durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (1 Molecül) mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt werden.
4. Verfahren zur Darstellung der Dichlor- bezw. Tetrachlorderivate der im Patent-Anspruch 3. genannten Tolyl-Rhodamine, darin bestehend, dass an Stelle des daselbst genannten Phtalsäureanhydrids 1 Molecül Dichlor- bezw. Tetrachlorphtalsäureanhydrid zur Condensation verwendet wird.

A. P. 413048 Diphenylrhodamin, 413049. Dichlordiphenylrhodamin, 413050 Tetrachlordiphenylrhodamin (R. Gnehm und J. Schmid A. to Ges. f. chem. Ind. Basel).

Fr. P. 190067. Di- und Tetrachlordimethyl-(äthyl-) m-amidophenolphtaleïn. Rhodamine aus m-Oxydiphenylamin.

No. 48731. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns.

Fünfter Zusatz zu 44002.

Vom 1. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 29. April 1889. — Ertheilt d. 31. Juli 1889.

Nach dem Verfahren des Haupt-Patentes No. 44002 entstehen aus den monoalkylirten m-Amidophenolen bei der Condensation mit Phtalsäureanhydrid die entsprechenden symmetrisch dialkylirten Rhodamine.

I. Darstellung des symmetrischen Dimethylrhodamins.

10 kg Monomethyl-m-amidophenol, 10 kg Phtalsäureanhydrid und 5 kg Chlorzink werden in einem emaillirten Kessel bei

möglichst verhindertem Luftzutritt unter Rühren bei 170—180° C. verschmolzen, bis die Schmelze Neigung zum Erstarren zeigt. Es resultirt eine metallisch glänzende Masse, welche nach dem Erkalten fein gepulvert und durch Waschen mit Wasser vom Chlorzink möglichst befreit wird. Man schlemmt hierauf in ca. 200 l Wasser auf, giebt 50 kg Ammoniak von 0,92 spec. Gew. hinzu und digerirt 24 Stunden, erst in der Kälte, schliesslich unter Erwärmen. Hierbei scheidet sich die Farbbase krystallinisch aus. Man filtrirt, wäscht und trocknet. Zweckmässig stellt man dann aus der Farbbase das leichter lösliche basische Chlorhydrat dar, indem man sie in sehr verdünnter kochender Salzsäure auflöst und die filtrirte Lösung des Farbstoffes krystallisiren lässt.

Das auf diese Weise erhaltene basische Chlorhydrat des symmetrischen Dimethylrhodamins bildet bläulichrothe Nadeln von violettem Glanz. Es löst sich leicht in Alkohol mit rother Farbe und intensiver Fluorescenz. Concentrirte Salzsäure löst es mit orangegelber, concentrirte Schwefelsäure mit rein gelber Farbe.

In kaltem Wasser ist das Salz ohne Zersetzung mit bräunlichrother Farbe löslich. Von heissem Wasser wird es in beträchtlicher Menge mit rother Farbe aufgenommen. Die nicht zu verdünnten Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer rothbraunen Gallerte. Durch Zusatz von kaustischen Alkalien zur heissen Lösung fällt die Farbbase in rothvioletten, grünlich schillernden rhombischen Täfelchen aus. Dieselben sind in Wasser kaum, in Holzgeist leicht mit rother Farbe und intensiv grüngelber Fluorescenz löslich. Weingeist nimmt sie in der Kälte nur spärlich auf. Benzol löst die Farbbase farblos und in sehr geringer Menge, in Aether ist sie nahezu unlöslich. Durch Zinkstaub und Ammoniak werden wässrige Lösungen des Farbstoffes rasch entfärbt. Ferricyankalium stellt die ursprüngliche Farbe wieder her.

II. Darstellung des symmetrischen Diäthylrhodamins.

Die Darstellung dieses Farbstoffes geschieht unter Anwendung von Monoäthyl-m-amidophenol an Stelle von Monomethyl-m-amidophenol in allen Punkten in derselben Weise wie diejenige des symmetrischen Dimethylrhodamins. In eben derselben Weise wird auch die zunächst resultirende Farbbase in das wasserlösliche basische Chlorhydrat übergeführt.

Dieses Salz löst sich leicht in Alkohol mit rother Farbe und intensiver Fluorescenz auf. In kaltem Wasser angerührt, löst es sich in geringer Menge, sehr bald aber tritt eine Ausscheidung der Farbbase in violett schimmernden Krystallen ein. In heissem Wasser löst sich das Chlorhydrat ohne Ausscheidung von Farbbase. Hingegen krystallisirt letztere beim Erkalten in rhombischen Blättern, ohne Gelatiniren der Flüssigkeit, theilweise aus.

Die vorstehend genannten Rhodamine färben Wolle und Seide in gelbrothen Tönen. Auf Seide namentlich zeichnen sich die Färbungen durch hervorragende Fluorescenz aus. Geölte oder tannirte Baumwolle fixirt die Farbstoffe in ebenfalls rothen Tönen.

Beim Erhitzen mit Alkylhalogenen gehen sie leicht in die im Hauptpatente beschriebenen tetraalkylirten Rhodamine bezw. in deren Homologen über.

Zur Darstellung von symmetrischem Dimethyl- bezw. Diäthylrhodamin kann statt Phtalsäureanhydrid ebenfalls Phtalsäure verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung des symmetrischen Dimethyl- bezw. Diäthylrhodamins, darin bestehend, dass an Stelle der in dem Patent-Anspruche 3. des Haupt-Patentes genannten 2 Molecüle Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-amidophenol 2 Molecüle Monomethyl- bezw. Monoäthyl-metaamidophenol mit 1 Molecül Phtalsäureanhydrid mit Ausschluss oder in Gegenwart von Condensationsmitteln condensirt werden.

No. 48367. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Rhodamin.

Vom 3. Juli 1888 ab.

Ausgelegt d. 8. November 1888. — Ertheilt d. 6. Juli 1889.

Das Fluoresceïnchlorid, welches bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluoresceïn entsteht (Baeyer, Ann. 183, S. 18), setzt sich beim Erhitzen mit secundären Aminen um im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_3{<}^{Cl}_{O} \\ C{-}C_6H_3{<}Cl \\ \quad C_6H_4{-}CO{-}O \end{array} + 2\,N{<}\begin{array}{l}R\\R^1\\H\end{array}$$

$$= 2\,HCl + \begin{array}{l} \quad C_6H_3{<}^{N\,R\,R^1}_{O} \\ C{-}C_6H_3{<}N\,R\,R^1 \\ \quad C_6H_4{-}CO{-}O \end{array}$$

Aus Fluoresceïnchlorid und Diäthylamin erhält man in dieser Weise das „Rhodamin". Zur Darstellung desselben kann man beispielsweise in der Art verfahren, dass man in einem Autoclaven 5 Theile Fluoresceïnchlorid, 4 Theile Diäthylaminchlorhydrat, 5 Theile Natriumacetat (krystallisirt), 8 Theile Alkohol 12 Stunden lang auf 200—220° erhitzt. Neben Rhodamin bildet sich dabei noch eine andere Substanz, welche in wässerigen Säuren unlöslich ist, jedoch beim Kochen mit Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, in Rhodamin übergeht. Man löst daher zweckmässig das Reactionsproduct, in dem bei genügendem Erhitzen kein unverändertes Fluoresceïnchlorid mehr enthalten ist, in Alkohol, dem man ca. 10% concentrirte Salzsäure zusetzt, kocht ca. 5 Stunden am Rückflusskühler, destillirt darauf den Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zufügt, aus. Durch Zusatz von Kochsalz zu der Farbstofflösung wird das Rhodamin ausgefällt.

An Stelle von essigsaurem Natron lassen sich, um das Diäthylamin aus dem Chlorhydrat in Freiheit zu setzen, auch andere ähnlich wirkende Verbindungen anwenden, wie z. B. phosphorsaures Natron, Kalk, Kali, Natron etc.; doch hat sich die Anwendung von essigsaurem Natron als vortheilhaft erwiesen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes, darin bestehend, dass man auf Fluoresceïnchlorid in der Wärme Diäthylamin einwirken lässt.

Fr. P. 192589. E. P. 1888, No. 9600.

Das Verfahren des Patents wird praktisch ausgeführt und liefert ein mit dem Rhodamin des D. R. P. 44002 identisches Product. Diäthylamin dürfte am reinsten aus Nitrosodiäthylanilin und Natronlauge erhalten werden.

No. 49057. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid.

Zusatz zu No. 48367.

Vom 1. September 1888 ab.

Ausgelegt d. 1. April 1889. — Ertheilt d. 21. August 1889.

In analoger Weise, wie Fluoresceïnchlorid mit secundären Aminen unter Bildung von basischen Farbstoffen reagirt, geben auch die Halogensubstitutionsproducte des Fluoresceïnchlorids, z. B. Dibrom-, Dichlor-, Tetrachlor-, Tetrabromfluoresceïnchlorid, derartige Farbstoffe im Sinne folgender Gleichung:

$$\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{C_6H_2BrCl} \\ \quad\;\; >\mathrm{O} \\ \mathrm{C_6H_2BrCl} \\ \mathrm{C_6H_4.CO.O}\end{cases} + 2\,\mathrm{N}\begin{cases}\mathrm{R} \\ \mathrm{R^1} \\ \mathrm{H}\end{cases}$$

$$= 2\,\mathrm{HCl} + \mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{C_6H_2Br{-}NRR^1} \\ \quad\;\; >\mathrm{O} \\ \mathrm{C_6H_2Br{-}NRR^1} \\ \mathrm{C_6H_4.CO.O}\end{cases}.$$

Von den beispielsweise genannten Chlorsubstitutionsproducten des Fluoresceïns war bis jetzt das Dichlorfluoresceïnchlorid nicht bekannt. Dieser Körper wird dargestellt durch Behandlung des Dichlorfluoresceïns (aus Dichlorphtalsäure und Resorcin, Annalen 238, S. 357) mit Phosphorpentachlorid. Dieses Chlorid repräsentirt ebenso wie das Tetrachlorproduct im Gegensatz zu den bekannten gebromten Körpern Fluoresceïne, welche im Phtalsäurerest halogenisirt sind.

Die Fluoresceïnchloride reagiren nicht nur mit secundären Aminen der aliphatischen Reihe, sondern auch mit primären und secundären aromatischen Aminen und Diaminen unter Bildung von Farbstoffen. Dieselben sind theilweise kaum mehr basisch und unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in verdünntem Alkohol. Durch Ueberführung in Sulfosäuren können sie leicht wasserlöslich gemacht werden.

Zur Darstellung des Dichlorfluoresceïnchlorids verfährt man in folgender Weise:

40 Theile Dichlorfluoresceïn und 45 Theile Phosphorpentachlorid werden in einem emaillirten Kessel, der in einem Oelbade steht und mit Abzug versehen ist, gut gemischt, wobei die Reaction unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas alsbald eintritt. Zur Vollendung derselben wird während 4—5 Stunden auf 100—110° C. erhitzt. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung der Phosphorverbindungen und des unveränderten Dichlorfluoresceïns mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und darauf getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird es aus Toluol krystallisirt. Das Dichlorfluoresceïnchlorid schmilzt bei 257°, es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem Sprit, leicht löslich in heissem Toluol.

Bei Einwirkung des Dichlorfluoresceïnchlorids, sowie des Dibrom-, des Tetrabrom- und Tetrachlorfluoresceïnchlorids (Annalen 238, S. 336) auf Diäthylamin und Dimethylamin entstehen Farbstoffe, die als halogenisirte Rhodamine anzusehen sind; dieselben sind schwächer basisch, in Wasser schwerer löslich und färben blaustichiger als Rhodamine, und zwar ist das methylirte Product das blaueste.

Beispiel: 8 Theile Dichlorfluoresceïnchlorid, 5 Theile salzsaures Diäthylamin und 2,3 Theile Aetzkalk oder 6,8 Theile entwässertes essigsaures Natron werden mit (5 Theile) oder ohne Chlorzink, mit oder ohne Sprit ca. 12 Stunden auf 220° C. erhitzt. Die Schmelze wird in Sprit gelöst, filtrirt, der Sprit zum grössten Theil abdestillirt, und der Rückstand wiederholt mit Sodalösung ausgekocht. Aus diesen Lösungen wird der Farbstoff, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Kochsalz abgeschieden.

Statt die Schmelze in Sprit zu lösen, kann dieselbe auch in concentrirter Schwefelsäure gelöst und aus der Lösung der Farbstoff durch Eingiessen in Wasser ausgefällt werden.

Die Farbstoffe, welche durch Einwirkung primärer und secundärer aromatischer Monamine auf die Fluoresceïnchloride, auch die halogenisirten, entstehen, sind, wie oben angedeutet, nur noch sehr schwach basisch und wasserunlöslich. Leichter löslich in Wasser und von basischer Natur sind die analogen Reactionsproducte mit aromatischen Diaminen.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen folgende Nüancen:

Fluoresceïnchlorid mit o-Toluidin, Xylidin (aus Theerxylol), as. m-Xylidin, Pseudocumidin, roth; mit Anilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin, α-Naphtylamin, Phenylhydrazin: rothviolett; mit p-Toluidin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, violett; mit Paraamidodiphenylamin: blau.

Beispiel: 3,7 Theile Fluoresceïnchlorid (1 Molecül), 1,9 Theile Anilin (2 Molecüle), 3 Theile Chlorzink werden gut gemischt und 1—2 Stunden auf 210—220° C. erhitzt. Die Schmelze wird in mit Salzsäure angesäuertem Sprit (ca. 8 Theile) oder in 6—8 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei ca. 50° C. gelöst. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Eingiessen in Wasser, dem man zweckmässig etwas Kochsalz zugesetzt hat, abgeschieden.

Die Operation kann auch in einer Mischung mit Glycerin ausgeführt werden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man bei dem durch das Patent Nr. 48367 geschützten Verfahren das Diäthylamin ersetzt durch andere Amine, und zwar auf Fluoresceïnchlorid in der Wärme einwirken lässt: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin (aus technischem Xylol), α-m-Xylidin, Pseudocumidin, α-Naphthylamin, β-Naphthylamin, m-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, m-Nitranilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin oder p-Amidodiphenylamin.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man bei dem durch das Patent No. 48367 geschützten Verfahren an Stelle von Fluoresceïnchlorid Substitutionsproducte desselben verwendet, und zwar werden beansprucht diejenigen Farbstoffe, welche entstehen:

a) aus Dichlorfluoresceïnchlorid durch Einwirkung von Dimethylamin, Diäthylamin, p-Toluidin, Monoäthylanilin und Phenylhydrazin;
b) aus Tetrachlorfluoresceïnchlorid durch Einwirkung von Diäthylamin, Monoäthylanilin und p-Toluidin;
c) aus Eosinchlorid (Tetrabromfluoresceïnchlorid) durch Einwirkung von Anilin und p-Toluidin.

Fr. P. 201660.

No. 53300. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid.

Zweiter Zusatz zu No. 48367 vom 3. Juli 1888.

Vom 19. October 1889 ab.

Ausgelegt d. 10. April 1890. — Ertheilt d. 16. Juli 1890.

Fluoresceïnchlorid und die Halogensubstitutionsproducte des Fluoresceïnchlorids reagiren ebenso, wie mit den secundären Aminen der aliphatischen Reihe und den primären und secundären Mono- und Diaminen der aromatischen Reihe auch mit den Amidophenoläthern unter Bildung von basischen Farbstoffen nach der Gleichung:

$$C\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}Cl\\O\end{cases} \\ C_6H_3\langle Cl \\ C_6H_4\ COO \end{cases} + 2\left(C_6H_4\langle{OR \atop NH_2}\right)$$

$$= HCl + C\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}NH-C_6H_4OR\\O\end{cases} \\ C_6H_3\langle NH-C_6H_4OR \\ C_6H_4-COO \end{cases}$$

Die aus den Amidophenoläthern dargestellten Farbstoffe sind gleich denen aus den aromatischen Aminen in Wasser unlöslich und leicht löslich in Sprit. Dieselben zeichnen sich aber von diesen durch lebhaftere und blauere Töne sowie grössere Lichtechtheit aus.

Durch Ueberführen in Sulfosäuren können sie leicht wasserlöslich gemacht werden. Die Farbstoffe aus Fluoresceïn- bezw. Dichlorfluoresceïnchlorid und Amidophenoläthern sowie die Sulfosäuren dieser Farbstoffe zeigen folgende Nüancen.

Fluoresceïnchlorid mit	o-Anisidin o-Phenetidin	rothviolett.
Fluoresceïnchlorid mit	p-Anisidin p-Phenetidin Amido-p-kresolmethyläther p-Amidophenolbenzyläther	blauviolett.
Dichlorfluoresceïnchlorid mit	o-Anisidin o-Phenetidin	blauviolett.
Dichlorfluoresceïnchlorid mit	p-Anisidin p-Phenetidin p-Amidophenolbenzyläther	blau.

Die Sulfosäuren der Orthoderivate sowie deren Natronsalze sind in heissem Wasser leichter löslich als die Sulfosäuren der Paraderivate und deren Natronsalze.

Beispiel: 5 kg p. Anisidin, 7,4 kg Fluoresceïnchlorid, 4 kg Chlorzink werden gut gemischt und $^1/_2$ bis 1 Stunde unter Rühren auf 220 bis 230° C. erhitzt. Gegen Ende der Operation wird die Schmelze fest. Sie wird gepulvert, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und der abfiltrirte Farbstoff gepresst und getrocknet. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich mit tiefblauvioletter Farbe in Alkohol.

Zur Ueberführung des spritlöslichen Farbstoffs in die Sulfosäure trägt man z. B. 5 kg desselben in 40 kg Schwefelsäuremonohydrat nach und nach unter Rühren ein, während man die Temperatur bei 20° C. hält. Sobald eine Probe in alkalisch gemachtem Wasser sich klar löst, wird die Sulfosäure durch Eingiessen in Wasser gefällt, ausgewaschen und in Soda gelöst. Das Natronsalz fällt man aus der filtrirten Lösung mit Kochsalz.

Patent-Anspruch:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass bei dem durch Zusatz-Patent No. 49057 zum Haupt-Patent No. 48367 geschützten Verfahren die Amine durch Amidophenoläther ersetzt werden, und zwar, dass man o-Anisidin, p-Anisidin, o-Phenetidin, p-Phenetidin, Amido-p-kresolmethyläther, p-Amidophenolbenzyläther bezw. deren salzsaure Salze einwirken lässt auf Fluoresceïnchlorid und Dichlorfluoresceïnchlorid.
2. Ueberführung der nach Patent-Anspruch 1. erhaltenen spritlöslichen Farbstoffe in deren wasserlösliche Sulfosäuren oder sulfosaure Natronsalze durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure.

No. 48980. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung einer Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids.

Vom 14. April 1889. ab.

Ausgelegt d. 16. Mai 1889. — Ertheilt d. 14. August 1889.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïnchlorid entsteht unter Austritt von Wasser eine Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids $C_{20}H_{11}Cl_2NO_2$.

Diese Verbindung erhält man am zweckmässigsten durch 6- bis 8stündiges Erhitzen von Fluoresceïnchlorid mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 190 bis 200° C. Ebenso entsteht dieselbe durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid mit Salmiak unter Zusatz von Kalk und Chlorzink auf 240 bis 260° C.; bei dieser Schmelze entstehen jedoch gleichzeitig durch Austausch der Chloratome gegen Ammoniakreste gefärbte, basische Producte.

Die Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids ist farblos, schmilzt bei 235° C., ist unlöslich in Wasser, wässerigen Säuren und Alkalien, leicht löslich in warmem Alkohol, in Chloroform und Benzol. Aus letzterem krystallisirt sie in derben, glänzenden Prismen, welche Krystallbenzol enthalten und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verwittern.

Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure wirken nicht darauf ein. Ebenso bleibt sie beim Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Spritlösung unverändert.

Durch Zusammenschmelzen mit den fetten und aromatischen Basen bezw. deren salzsauren Salzen unter Zusatz von Chlorzink bei 250 bis 270° C. liefert die Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids spritlösliche, rothe bis blauviolette Farbstoffe, welche durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden können.

Beispiel: 10 Theile Fluoresceïnchlorid werden mit 15 Theilen wässerigem, concentrirtem Ammoniak 6 Stunden auf 190 bis

200° C. erhitzt. Das Product wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt.

Beispiel für die Darstellung eines Farbstoffes aus der Imidverbindung.

7,4 Theile Imidverbindung, 6 Theile β-Naphtylamin, 6 Theile Chlorzink werden 2 Stunden auf 260° C. erhitzt.

Die gepulverte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann in Sprit gelöst und durch Eingiessen der Spritlösung in Wasser der Farbstoff gefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids von der Zusammensetzung $C_{20} H_{11} Cl_2 NO_2$, darin bestehend, dass man im Fluoresceïnchlorid durch Einwirkung von Ammoniak in der Wärme 1 Sauerstoffatom durch Imid (NH) ersetzt.

Fr. P. 197489.

PATENTANMELDUNG C. 3167. Kl. 22. L. CASSELLA & Co. IN FRANKFURT A. M.

Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe aus Fluoresceïn.

Vom 13. Januar 1890. — Ausgelegt d. 16. Mai 1890.

Lässt man Dimethylamin auf Fluoresceïn einwirken, so entsteht als erstes Product ein Körper, der gleichzeitig Base und Phenol ist und der Dimethylrhodaminol genannt werden soll. Er unterscheidet sich durch seine basische Natur (das Chlorhydrat ist in Alkohol leicht löslich), seine rein rothe Farbe und charakteristische Fluorescenz von dem Einwirkungsproduct des Anilins auf Fluoresceïn (Berl. Ber. 1881, p. 73), er lässt sich in Gegensatz zu diesem auf tannirte Baumwolle fixiren. Rhodaminol entsteht wesentlich beim Erhitzen von Fluoresceïn (am besten in alkoholischer Lösung) mit Dimethylamin auf 140—160° C., jedoch ist bei dieser Temperatur die Umwandlung des Fluoresceïns keine vollständige. Erhitzt man höher, so verschwindet das Fluoresceïn, neben Rhodaminol ist dann bereits ein rein basischer Körper entstanden, der identisch ist mit dem Tetramethylrhodamin des D. R. P. 44002. Erhitzt man noch höher bis ca. 210° C., so ist neben wenig Rhodaminol viel Rhodamin gebildet, jedoch entsteht als Nebenproduct ein schwach basischer Körper, dessen Salze mit der Farbe und Fluorescenz des Rhodamins in Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, z. B. 230° C., tritt weitergehende Zersetzung ein.

Beim Arbeiten in wässeriger Lösung sind etwas höhere Temperaturen erforderlich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dimethylrhodaminol und von Tetramethylrhodamin durch Erhitzen von Fluoresceïn bezw. Fluoresceïnmethyl oder Aethyläther mit Dimethylamin auf Temperaturen von 140 bis 220°.

Fr. P. 204867. Ein sehr ähnliches Patent (Fr. P. 204773) zur Darstellung eines lachsrothen Farbstoffs aus Fluorescöin und Dimethyl- resp. Diäthylamin wurde der Soc. anonyme des Mat. color. et produits chimiques de St. Denis ertheilt. Die Reaction eignet sich nicht zur technischen Darstellung. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïn bei höherer Temperatur entstehen nach R. Meyer und Oppelt Ber. XXI 3376, stickstoffhaltige Körper, die aber mit Rhodamin in keiner näheren Beziehung zu stehen, vielmehr dem Phenolphtaleïndiimid an die Seite gestellt werden zu müssen scheinen.

No. 54085. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Phtaleïngruppe aus Dioxybenzoylbenzoësäure und Substitutionsproducten derselben.

Vom 9. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 10. März 1890. — Ertheilt d. 24. September 1890.

Wird 1 Theil Fluoresceïn mit 2—3 Theilen Natronhydrat und 1 Theil Wasser auf 130 bis 135° C. erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nur noch geringe Fluorescenz zeigt, so ist das Fluoresceïn gespalten in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{12}O_5 + 5 Na OH$$
$$= C_6H_4 \begin{cases} CO - C_6H_3(ONa)_2 \\ COO Na \end{cases}$$
$$+ C_6H_4(ONa)_2 + 3H_2O.$$

Die alkalische Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Säure versetzt, wobei sich die Dioxybenzoylbenzoësäure ausscheidet und in bekannter Weise gewonnen wird.

Wird 1 Molecül Dioxybenzoylbenzoësäure in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, mit 2 Molecülen Brom versetzt, so scheidet sich nach einigem Stehen durch Verdünnen mit Wasser die Monobromdioxybenzoylbenzoësäure aus; durch Behandlung von 1 Molecül Dioxybenzoylbenzoësäure in gleicher Weise mit 4 Molecülen Brom erhält man die Dibromdioxybenzoylbenzoësäure.

Durch Behandlung von 1 Theil Dioxybenzoylbenzoësäure mit 5 Theilen Salpetersäure von spec. Gewicht 1,4 in geeigneter Weise entsteht ein Nitroderivat.

Diese Dioxybenzoylbenzoësäuren geben nun beim Zusammenschmelzen mit m-Amidophenol oder dessen Alkylderivaten in Gegenwart von Condensationsmitteln Farbstoffe und können als Condensationsmittel dienen: Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink, Antimonchlorür u. a.

In gleicher Weise, wie sich aus den Fluoresceïnen durch Substitution im Phtalsäure- oder Resorcinreste die verschiedenen Fluoresceïnfarbstoffe bilden, bezw. wie die verschiedenen Rhodamine durch Anwendung substituirter m-Amidophenole entstehen, lassen sich durch Anwendung von im Phtalsäure- oder Resorcinreste substituirten Dioxybenzoylbenzoësäuren und von in der Amidogruppe substituirten m-Amidophenolen zahlreiche Farbstoffe darstellen, von denen einige technischen Werth besitzen.

Mit dem steigenden Moleculargewicht der in die Amidogruppe eingeführten Atomgruppen steigt der Farbton von Orange zum Violett und nimmt zugleich die basische Natur der Körper ab.

Sowohl die Amidowasserstoffe als der Hydroxylwasserstoff lassen sich durch Behandlung der Farbstoffe mit Alkylhalogenen unter Druck gegen Alkyl austauschen. Da jedoch hierbei je nach der Menge des angewendeten Alkylhalogens und der Dauer der Einwirkung desselben ein Gemenge von mehr oder minder vollständig alkylirten Körpern entsteht, ist dieser Weg zur Darstellung der alkylirten Farbstoffe nicht vortheilhaft.

Man geht deshalb besser von den alkylirten m-Amidophenolen aus und condensirt dieselben direct mit Dioxybenzoylbenzoësäure.

Die Farbstoffbildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO\,C_6H_3(OH)_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NX_2 \end{matrix}$$

$$= C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} \diagup C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O \end{matrix} \\ \diagdown C_6H_3 \diagdown \end{matrix} \\ \diagdown \underset{\overset{\|}{O}}{C} \diagup O \end{matrix} NX_2 + 2H_2O$$

worin X bedeuten kann Wasserstoff oder Alkylgruppen.

Wie folgende Zusammenstellung zeigt, stehen die Farbstoffe in der Mitte zwischen Fluoresceïn und den Rhodaminen:

$C_{20}H_{10}O_3(OH)_2$ Fluoresceïn,

$C_{20}H_{10}O_3 \begin{cases} OH \\ NX_2 \end{cases}$ Neuer Farbstoff,

$C_{20}H_{10}O_3(NX_2)_2$ Rhodamin.

Im Allgemeinen stehen die Farbstoffe dem Fluoresceïn näher als den Rhodaminen und werden die Färbeeigenschaften durch Ein-

tritt saurer Substituenten, wie Brom, bedeutend erhöht; durch Eindampfen mit überschüssiger Natronlauge werden die Farbstoffe analog wie das Fluoresceïn und seine Substitutionsproducte gespalten in das betreffende Amin und Dioxybenzoylbenzoësäure, während mit Zinkstaub in alkalischer Lösung farblose Leukoproducte gebildet werden, die mit Ferricyankalium durch Oxydation die ursprünglichen Farbstoffe geben.

Darstellung des Farbstoffes aus Dioxybenzoylbenzoesäure und Dimethyl-m-Amidophenol:

25 kg Dioxybenzoylbenzoësäure werden mit 14 kg Dimethyl-m-Amidophenol und 30 kg Chlorzink gemischt und unter stetem Rühren 4—5 Stunden auf 140—160° C. erhitzt.

Die nach dem Erkalten spröde, metallisch grün schillernde Schmelze löst sich in Alkohol und Eisessig mit rother Farbe; sie wird zur Gewinnung des Farbstoffes in verdünnter Natronlauge gelöst und filtrirt. Das nicht zu alkalische Filtrat wird mit Kochsalz versetzt, wobei sich reichliche Mengen Farbstoff nebst Verunreinigungen ausscheiden, während die Hauptmenge Farbstoff gelöst bleibt; die durch Kochsalz gefällte Masse wird alsdann mit reinem Wasser ausgekocht, wobei der reine Farbstoff unter Zurücklassung der Verunreinigungen in Lösung geht. Diese Lösung wird mit der Mutterlauge vom Aussalzen vereint, mit Säure versetzt, und der entstandene Niederschlag von Farbstoffsäuren filtrirt, gewaschen, in Natron oder Soda gelöst, eingedampft und getrocknet.

Das Natron- oder Kalisalz des Farbstoffes wird so in metallisch grün schillernden Stücken erhalten und löst sich leicht in Wasser oder Alkohol mit schön rother Farbe; diese Lösungen zeigen, wenn genügend verdünnt, starke grüngelbe Fluorescenz, welche Erscheinung sich auch auf der Seidenfaser zeigte. Die wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen in der Kälte gefärbte Niederschläge (Lacke), die sich spärlich beim Kochen lösen; der Thonerdelack ist gelbroth, der Eisenlack braunroth, der Chromlack hellroth und der Zinnlack carmoisinroth.

Die alkalische Lösung des Farbstoffes entfärbt sich in der Kälte durch Behandlung mit Zinkstaub; durch Ferricyankalium wird die ursprüngliche Farbe sofort wieder hergestellt.

Der Farbstoff färbt die thierische Faser in neutralem oder schwach saurem Bade fleischfarben bis ponceauroth.

Bromproducte des genannten Farbstoffes:

Wird in dem geschilderten Verfahren die genannte Menge Dioxybenzoylbenzoësäure ersetzt durch 34 kg Monobromdioxybenzoylbenzoësäure oder durch 40 kg Dibrom-Dioxybenzoylbenzoësäure, so erhält man Schmelzen, aus welchen in ganz gleicher Weise, wie vorhin geschildert, die Mono- bezw. Dibromproducte des beschriebenen Farbstoffes gewonnen werden, die sich von letzterem hauptsächlich darin unterscheiden, dass sie die Faser bedeutend blauer anfärben und unter sich dadurch verschieden sind, dass das Monobromproduct blauer färbt als das Dibromproduct.

Wird endlich in dem beschriebenen Process das Dimethyl-m-amidophenol ersetzt durch 16 kg Diäthyl-m-amidophenol, so erhält man in gleicher Weise die homologen Farbstoffe.

Aus der folgenden Tabelle ist die der Faser durch die verschiedenen Combinationen ertheilte Färbung ersichtlich:

Farbstoff aus:	Färbung der Faser:
1. 25 kg Dioxybenzoylbenzoësäure und 14 kg Dimethyl-m-amidophenol	rothorange.
2. 34 kg Monobromdioxybenzoylbenzoësäure und 14 kg Dimethyl-m-amidophenol .	blauponceau.
3. 40 kg Dibromdioxybenzoylbenzoësäure und 14 kg Dimethyl-m-amidophenol .	gelbponceau.
4. 25 kg Dioxybenzoylbenzoësäure und 16 kg Diäthyl-m-amidophenol	rothorange.
5. 34 kg Monobromdioxybenzoylbenzoësäure und 16 kg Diäthyl-m-amidophenol	blauponceau.
6. 25 kg Dioxybenzoylbenzoësäure und 20 kg Monophenyl-m-amidophenol	carmoisin.

Patent-Anspruch:

Darstellung von Farbstoffen, welche nur eins der beiden Hydroxyle der Fluoresceïne durch die substituirte Amidogruppe ersetzt

enthalten, durch Zusammenschmelzen von Dioxybenzoylbenzoësäure mit Dimethyl-m-amidophenol, Diäthyl-m-amidophenol oder Menophenyl-m-amidophenol, sowie von Monobrom- bezw. Dibromdioxybenzoylbenzoësäure mit Dimethyl-m-amidophenol, sowie Monobromdioxybenzoylbenzoësäure mit Diäthyl-m-amidophenol.

Condensationen von Dioxybenzoylbenzoësäure mit Phenolen zu gemischten Phtaleïnen wurden zuerst von v. Pechmann Ber. XIV 1859 beschrieben. Obige Farbstoffe besitzen vor den gewöhnlichen Rhodaminen keine Vorzüge, dagegen den Nachtheil einer sehr umständlichen und kostspieligen Darstellung.

No. 54684. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Rhodamin.*)

Vom 2. April 1890.

Ausgelegt d. 17. Juli 1890. — Ertheilt d. 5. December 1890.

Erhitzt man Monoresorcinphtaleïn (Dioxybenzoylbenzoësäure) bei Gegenwart von Chlorzink mit alkylirten m-Amidophenolen, so entstehen (ausser Fluoresceïn und Rhodamin) Verbindungen, welche sich vom Fluoresceïn dadurch ableiten, dass ein Hydroxyl des letzteren durch die alkylirte Amidogruppe ersetzt ist. Dieselben nehmen somit eine Zwischenstellung zwischen den Fluoresceïnen und Rhodaminen ein, stehen indessen den ersteren weit näher als den letzteren, indem sie sauren Charakter besitzen und mit wenig werthvollen orangefarbenen Tönen auffärben. Diese Verbindungen von geringerem Farbwerthe, die der Kürze wegen als Rhodole bezeichnet werden, werden in Farbstoffe der Rhodamingruppe übergeführt in ähnlicher Weise, wie sie im D. R. P. 48367 zur Darstellung von Rhodamin aus Fluoresceïn angewendet wird. Auch in den Rhodolen lässt sich durch Erhitzen mit Chlorphosphor das noch vorhandene Hydroxyl gegen Chlor, dieses unter Rhodaminbildung gegen eine alkylirte Amidogruppe austauschen. So liefert z. B. das beim Erhitzen von Monoresorcinphtaleïn mit Diäthyl-m-amidophenol entstehende Diäthylrhodol beim Behandeln seines Chlorids mit Diäthylamin das gewöhnliche Tetraäthylrhodamin, während bei Verwendung anderer Basen unsymmetrisch substituirte seither unzugängliche Rhodamine entstehen können.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetraäthylrhodamin, darin bestehend, dass man das durch Einwirkung von Monoresorcinphtaleïn auf Diäthyl-m-amidophenol gemäss der Anmeldung D. 3962 entstehende Diäthylrhodol mit Phosphorpentachlorid behandelt und das gebildete Chlorid nach dem durch D. R. P. 48367 geschützten Verfahren auf Diäthylamin resp. dessen Salze bei höherer Temperatur einwirken lässt.

Combination der Verfahren des D. R. P. 48367 und 54085.

No. 51983. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Verfahren zur Darstellung von Bernsteinsäurerhodamin.

Vom 15. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 25. März 1889. — Ertheilt d. 2. April 1889.

Die unter dem Namen „Rhodamin" in den Handel gebrachten Farbstoffe (Einwirkungsproducte von m-Amidophenol und dessen Substitutionsproducten auf Phtalsäureanhydrid) zeichnen sich vor den analog constituirten Fluoresceïnen bezw. Eosinen,

---

*) Im Auszuge mitgetheilt.

abgesehen von ihrem chemisch entgegengesetzten Charakter, insgesammt durch die Schönheit ihrer Nüance und ihre grössere Beständigkeit gegen Licht und Luft aus.

Diese Gruppe neuer Farbstoffe eignet sich speciell zum Färben animalischer Faser (Seide und Wolle), während sie zum Färben vegetabilischer Faser so gut wie gar keine Verwendung findet und hierfür werthlos ist.

Erfinder haben nun Farbstoffe ähnlichen Charakters, gleichfalls Derivate des m-Amidophenols aufgefunden, welche als die noch fehlenden Glieder der Rhodaminreihe angesehen werden müssen, weil sie so schön wie die Rhodamine färben, aber eigenthümlicher Weise im Gegensatz zu den Rhodaminen so gut wie gar keine Verwandtschaft zur animalischen Faser, dagegen eine intensive Verwandtschaft zur vegetabilischen (Baumwolle und Papier) zeigen und deshalb von hohem Werthe sind.

Diese Reihe neuer basischer Farbstoffe sind Derivate der Bernsteinsäure.

Schon Ad. Baeyer hat (Ber. VI, S. 664) gezeigt, dass Bernsteinsäureanhydrid sich ähnlich wie Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol zu phtaleïnähnlichen Producten condensirt. G. Damm und L. Schreiner (Ber. XV, S. 555) haben dann diese Reaction auf das Resorcin übertragen und fluoresceïnähnliche Producte erhalten, welche jedoch ebenso wie die Bernsteinsäurephtaleïne technisch werthlos sind.

Lässt man aber m-Amidophenol oder besser dessen Substitutionsproducte, speciell Dimethyl- oder Diäthyl-m-amidophenol auf Bernsteinsäure bezw. Bernsteinsäureanhydrid einwirken, mit oder ohne Anwendung eines wasserentziehenden Mittels, so erhält man Producte, welche die oben geschilderten Eigenschaften besitzen. Für Wollen- und Seidenfärbung so gut wie unbrauchbar, färben sie im Gegensatz zum Rhodamin Baumwolle (tannirte, wie auch mit zinnsaurer Thonerde vorgebeizte), sowie Papier und alle vegetabilischen Fasern prachtvoll bläulichroth bis violettroth, und zwar circa 6 bis 8 mal stärker als Rhodamin.

Beispiel: Darstellung des Tetramethylbernsteinsäurerhodamins.

5 kg Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid werden mit 12 kg m-Oxydimethylanilin und 2 kg Chlorzink während 3 Stunden auf 170° im Oelbade erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein pulverisirt und in heisser Salzsäure gelöst. Das neue Product geht hierbei unter prachtvoller blaurother Färbung in Lösung. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhodamins in schönen braunen Nadeln aus.

Als Condensationsmittel kann in diesem Verfahren das Chlorzink auch durch irgend ein anderes wasserentziehendes Mittel, wie Schwefelsäure, ersetzt werden.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Dimethyl-m-amidophenol durch das Diäthyl-m-amidophenol, so erhält man ein etwas blauer, aber schwächer färbendes Product, welches nicht die Krystallisationsfähigkeit des Dimethylderivates besitzt, sondern nur als Oel aus seinen Lösungen mit Kochsalz gefällt wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Bernsteinsäurerhodaminen, darin bestehend, dass man nach dem durch Anspruch 3. des Patentes No. 44002 gekennzeichneten Verfahren statt Phtalsäure 1 Molecül Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Mol. Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-amidophenol mit oder ohne Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie Schwefelsäure oder Chlorzink condensirt.

Fr. P. 194908. Fr. P. 195930 Gesellschaft f. chem. Ind. Basel.

A. P. 402436. Diäthylrhodamin 425404. Dimethylrh. (R. Gnehm A. to Ges. f. chem. Ind. Basel). E. P. 1889. No. 2635.

Der im Handel unter der Bezeichnung Rhodamin S. vorkommende Farbstoff ist das salzsaure Salz des Succinëins des Diäthyl-m-amidophenols vermuthlich von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{lll} & & C_6H_3 - N(C_2H_5)_2 \\ C_2H_4 - C & \!\!\!\!\begin{array}{l}\diagup \\ \diagdown\end{array} & \quad \diagdown O \\ \diagdown \quad | & & \quad \diagup \\ \;CO - O & & C_6H_3 - N(C_2H_5)_2 \end{array}$$

Von dem gewöhnlichen Rhodamin, dem es in Nüance und Fluorescenz ausserordentlich ähnlich sieht, unterscheidet es sich 1. durch seine verhältnissmässig sehr viel grössere Farbstärke, 2. durch die überraschende Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in schwach

essigsaurem Bade bei 40—50° direct anzufärben. Für Wolle ist es ungeeignet, dagegen können seidene und namentlich halbseidene Gewebe direkt angefärbt werden. Es dürfte den ohnehin noch selten angewandten Safflor völlig verdrängen.

No. 54997. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus der Gruppe des Bernsteinsäure-rhodamins.*)

Vom 16. Juni 1890. — Ausgelegt d. 17. Juli 1890.

Die Erfindung bezweckt die Herstellung von Farbstoffen aus dem Resorcin-Succineïn durch die Einwirkung secundärer Amine bei höherer Temperatur. Die Reaction mit Dimethylanilin verläuft dabei ganz analog wie beim Fluoresceïn (nach P. A. C. 3167), indem zunächst bei 170° hauptsächlich nur eine Hydroxylgruppe durch den Dimethylaminrest ersetzt wird unter Bildung eines Zwischenproductes, welches sowohl basische als saure Eigenschaften besitzt. Erst durch die weitere Einwirkung von Dimethylamin auf das Resorcin-Succineïn, bezw. auf das erhaltene Zwischenproduct, das Bernsteinsäure-Rhodaminol, entsteht das Tetramethylmetaamidophenol-Succineïn oder Bernsteinsäure-Rhodamin.

Letzteres wird wie folgt dargestellt. 13,2 Th. Resorcin-Succineïn und 13,8 Th. einer 40 % Dimethylaminlösung werden mit 70 Th. Alkohol während 14 Stunden im Autoclaven auf 170 bis 200° erhitzt. Das Reactionsproduct wird hierauf mit Wasser verdünnt, mit 21,9 Th. einer 33 proc. Natronlauge versetzt und zum Abtreiben des Alkohols und überschüssigen Dimethylamins im Wasserbade erwärmt. Die alkalische Lösung wird nun wiederholt mit Aether und Toluol ausgeschüttelt, wodurch die Farbbase des Bernsteinsäure-Rhodamins in den Aether übergeht, während in der wässerigen Lösung das Bernsteinsäure-Rhodaminol in Form seines Natriumsalzes gelöst bleibt. Durch Kochsalz wird dasselbe als rothe Masse abgeschieden und durch Umlösen in Sodalösung gereinigt. Das Natrium- und Kaliumsalz lösen sich leicht in Wasser mit rother Farbe ebenso in Alkohol und färben im Bastseifenbade Seide schön hellrosa.

Zur Gewinnung des Bernsteinsäure-Rhodamins wird der ätherische Auszug der alkalisch gemachten Reactionsmasse mit wenig verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt oder mit Salzsäuregas behandelt, wobei die gelöste Farbbase in Form des Chlorhydrats abgeschieden wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe, darin bestehend, dass in dem Verfahren der Patentanmeldung C. 3167 an Stelle des dort verwendeten Fluoresceïns das Recorcin-Succineïn auf Temperaturen von 150 bis 200° mit Dimethylamin erhitzt wird.

PATENTANMELDUNG F. 4520. Kl. 22. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe aus Benzil und Nitrobenzilen.

Vom 24. December 1889. — Ausgelegt d. 19. Juni 1890.

Die Condensationsfähigkeit der Diketone, z. B. des Benzils mit alkylsubstituirten Metaoxyanilinen ist bisher noch nicht geprüft worden. Diese Körper oder deren Substitutionsproducte, wie z. B. die Nitrobenzile, lassen sich aber mit tertiären m-Oxyanilinen zu rothen basischen Farbstoffen vereinigen, welche ähnliche Eigenschaften wie die in den Anmeldungen F. 4096 und 4146 beschriebenen Farbstoffe zeigen. Die Reactionsfähigkeit dieser Körper ist eine sehr grosse. Es genügt, die Componenten ohne Zusatz

*) Im Auszuge mitgetheilt.

eines Condensationsmittels zusammenzuschmelzen, um zu den neuen basischen Farbstoffen zu gelangen. Man kann auf das Benzil als ein Diketon 2 oder 4 Molecüle des m-Amidophenols einwirken lassen, jedoch ist es, soweit wir bisher gefunden haben, vortheilhaft, mit 4 Molecülen zu arbeiten.

Die erhaltenen Farbstoffe sind in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem, event. angesäuertem Wasser löslich. In Alkohol lösen sie sich mit bläulichrother Farbe und prächtig gelbrother Fluorescenz; mit der Einführung von Nitrogruppen werden die Farbstoffe blauer; ebenso bedingen die verschiedenen alkylsubstituirten m-Amidophenole weitere Nüancenunterschiede.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung neuer rother basischer Farbstoffe, darin bestehend, dass man Benzil, Mono- oder Dinitrobenzil mit Dimethyl- oder Diäthyl-m-amidophenol mit oder ohne Anwendung von wasserentziehenden Mitteln bei Temperaturen von 100—150° zusammenschmilzt.

No. 52211. Kl. 22. THE CLAYTON ANILINE COMP. LIMITED in CLAYTON bei MANCHESTER.

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten des Phenolphtaleïns.

Vom 3. September 1889 ab.

Ausgelegt d. 29. November 1889. — Ertheilt d. 30. April 1890.

Baeyer (Ann. d. Ch. 202, S. 73) giebt an, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolphtaleïn kein Dinitroproduct zu erhalten war, dass vielmehr bei der gelindesten Einwirkung höher nitrirte Producte entstehen.

Erfinder haben gefunden, dass das Product, welches erhalten wird, bei der Einwirkung von 4 oder mehr Molecülen Salpetersäure bei einer Temperatur von 0—30° C. auf eine Lösung von einem Molecül Phenolphtaleïn in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure, hauptsächlich aus einem Tetranitroproduct vom Schmelzpunkt 244,5° besteht. Bei Anwendung von nur 2 Molecülen Salpetersäure bildet sich auch das Tetranitroderivat, aber in bedeutend geringerer Menge, und zwar um so weniger, je tiefer die Temperatur gehalten wird.

Derivate mit weniger Nitrogruppen konnten aus dem letztgenannten Reactionsproduct nicht dargestellt werden, obgleich solche in demselben zweifelsohne enthalten sind.

Arbeitet man in Eisessig statt in schwefelsaurer Lösung, so bleibt die Einwirkung bei der Bildung eines Dinitrophenolphtaleïns vom Schmelzpunkt 196° stehen. Zur Umwandlung desselben in ein Tetranitroderivat muss man dasselbe in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure nochmals mit 2 Molecülen Salpetersäure behandeln.

Das Di- sowohl wie das Tetranitrophenolphtaleïn bilden mit Alkalien gelb gefärbte Salze, aber nur diejenigen des höher nitrirten Productes sind eigentliche Farbstoffe und zum Färben der animalischen Faser geeignet.

Ausser nach diesen beiden Methoden können Nitroderivate des Phenolphtaleïns dargestellt werden durch Nitrirung der Sulfosäure desselben. In diesem Falle wirkt die Salpetersäure in der Kälte zunächst unter Bildung eines Nitroderivats der Sulfosäure; bei der weiteren Einwirkung werden aus jener die Sulfogruppen durch die Nitrogruppen ersetzt, und es resultirt ein Tetranitroderivat des Phenolphtaleïns.

I. Methode.

100 Theile Phenolphtaleïn werden in der Kälte in 500 Theilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst und zu der auf —10 bis +10° C. abgekühlten Lösung langsam ein Gemisch von 60 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,44 und 60 Theilen Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. einfliessen gelassen, wobei die Temperatur über +10° steigen darf. Wenn alle Säure eingetragen ist, wird noch einige Stunden weiter gerührt und dann bei etwa 20—30° unter Kühlung und gutem Rühren dieselbe Menge des Säuregemisches wie oben langsam eingetragen. Nach 12stündigem Stehen wird die halb-

flüssige Reactionsmasse in 3000 Theile kaltes Wasser gegossen und das feinpulverig ausgeschiedene Nitroproduct abfiltrirt und gewaschen. Dasselbe stellt trocken ein weisses bis schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, welches gewöhnlich zwischen 120 und 140° schmilzt.

Wenn dasselbe in einem Soxhlet'schen Apparat einige Stunden mit der dreifachen Menge Eisessig extrahirt wird, so bleibt ein Rückstand, welcher etwa 65 % von der angewendeten Substanzmenge beträgt und dessen Schmelzpunkt zwischen 230 und 244° liegt; aus der Lösung scheidet sich eine kleine Menge desselben Körpers ab, so dass die Gesammtmenge desselben etwa 75 % beträgt. Die fehlenden 25 % erhält man nach dem Abdestilliren des Eisessigs als eine klebrige Masse; dieselbe besteht je zur Hälfte aus einem in Wasser unlöslichen und einem in Wasser löslichen festen Product; beide geben schmutzig gelb gefärbte Alkalisalze und sind wegen der Unreinheit der damit auf Wolle erzielten Töne nicht verwendbar. Wenn der bei der Extraction erhaltene Rückstand mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt wird, steigt der Schmelzpunkt schliesslich auf 244,5° C.

Diese Substanz ist ein Tetranitrophenolphtaleïn. Die Analyse ergab 10,89 % Stickstoff (berechnet für $C_{20}H_{10}N_4O_{12} = 11,2$ %). Die Substanz zeichnet sich durch ihre geringe Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aus. Eine bei 15–20° gesättigte eisessigsaure Lösung enthält 1,06 % derselben. Die Alkalisalze derselben sind alle leicht löslich; das Bariumsalz ist ein gelber amorpher Körper, der in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist; das Calciumsalz ist ebenfalls gelb, aber etwas leichter löslich. Das Zink- und das Silbersalz ist löslich in heissem Wasser und Ammoniak. Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich, löst sich aber in Natronlauge, hingegen nicht in Ammoniak. Das Kupfersalz ist schwer löslich. Beim Erwärmen des Tetranitrophenolphtaleïns mit Schwefelnatriumlösung geht die Farbe von rothbraun in schwarz und schliesslich in ein reines Blau über, welche Lösung beim Ansäuern roth, aber auf Zusatz von Alkalien wieder blau wird. Beim Stehen an der Luft geht die blaue Lösung in eine rothe über.

II. Methode.

Wenn man auf eine Lösung von 100 Theilen Phenolphtaleïn in 1000 Theilen Eisessig, 70 Theile Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. und 210 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei etwa 20° einwirken lässt, so erwärmt sich die Flüssigkeit schwach, und nach erfolgtem Abkühlen scheidet sich ein Nitroproduct des Phenolphtaleïns ab, welches abfiltrirt wird. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig stellt es ein Dinitrophenolphtaleïn dar vom Schmelzpunkt 196° C. (Analysenergebniss: 6,91 % Stickstoff; die Theorie verlangt 6,86 %).

Das rohe oder gereinigte Dinitrophenolphtaleïn wird behufs weiterer Nitrirung in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, bei etwa 20—30° C. mit 0,6 Theilen concentrirter Salpetersäure (1,48 spec. Gew.) behandelt, das Nitrirungsgemisch nach einigen Stunden Einwirkung in etwa 40 Theile Wasser gegossen und das ausgeschiedene Nitroproduct, dessen Hauptbestandtheil das Tetranitrophenolphtaleïn vom Schmelzpunkt 244° ist, durch Filtration und Auswaschen von der Mutterlauge getrennt. Aus demselben lässt sich das reine Nitroderivat vom Schmelzpunkt 244,5 durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig darstellen.

III. Methode.

Wenn man eine Lösung von 100 Theilen Phenolphtaleïn in 500 Theilen concentrirter Schwefelsäure etwa 2 Stunden im Wasserbad auf 90—100° erwärmt, so hat sich eine Phenolphtaleïnsulfosäure gebildet, die sich klar im Wasser löst. Nach Abkühlung lässt man zu dieser Lösung bei —10 bis +10° C. 120 Theile eines Gemisches von gleichen Theilen Salpetersäure von 1,41 spec. Gew. und concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. allmählich zufliessen. Nach beendigtem Eintragen und viertelstündigem Rühren bei Zimmertemperatur werden 120 Theile obigen Säuregemisches bei etwa 30—40° langsam zugegeben und die Masse noch weitere 4 Stunden gerührt; dann wird durch Eintragen derselben in Wasser das Nitroprodukt gefällt und letzteres durch Filtration von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Während das so erhaltene Product in Wasser unlöslich ist, sich hingegen leicht mit

gelber Farbe in Alkalien löst und die Alkalisalze desselben Seide und Wolle schön gelb färben, löst sich die intermediär gebildete Nitrosulfosäure leicht in Wasser und die Alkalisalze derselben besitzen keine Verwandtschaft für animalische Faser.

In der unter I angegebenen Methode können die Mengenverhältnisse variirt werden; doch ist es von Wichtigkeit, wenigstens 4 Molecüle Salpetersäure anzuwenden; ebenfalls wichtig ist es, die erste Hälfte der Nitrirung bei niederer Temperatur vor sich gehen zu lassen, wenngleich auch bei höherer Temperatur, z. B. 50° C., Tetranitrophenolphtaleïn gebildet wird; so dargestellt ist aber das rohe Nitroproduct unreiner und farbschwächer.

In der II. Methode kann bei der Nitrirung in einer Lösung von Eisessig die Schwefelsäure ganz oder theilweise weggelassen werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe, der Alkalisalze des Tetranitrophenolphtaleïns, vom Schwelzpunkt 244,5°, welches bereitet wird:

1. durch Behandlung einer Lösung von Phenolphtaleïn in concentrirter Schwefelsäure folgeweise bei — 10 bis + 10° mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und sodann bei 20—30° mit einem gleichen Säuregemisch, Fällen des Nitroproductes mit Wasser und Reinigung desselben mit Essigsäure durch Extraction;
2. durch Behandlung einer eisessigsauren Lösung von Phenolphtaleïn mit Salpetersäure oder mit Salpetersäure-Schwefelsäure, wobei ein Dinitrophenolphtaleïn vom Schmelzpunkt 196° gebildet wird, und weitere Nitrirung des letzteren durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei 20—30°;
3. durch Behandlung von Phenolphtaleïn bei 90—100° mit concentrirter Schwefelsäure und Nitrirung der entstandenen Phenolphtaleïnsulfosäure mit Salpeter-Schwefelsäure.

No. 52139. Kl. 22. SOCIÉTÉ GILLIARD P. MONNET & CARTIER in PARIS

Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe aus Phtaleïnen.

Vom 26. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 18. November 1889. — Ertheilt d. 23. April 1890.

Dichlorfluoresceïn lässt sich durch die Einwirkung von Schwefelalkalien (z. B. Schwefelnatrium in ein Thioderivat überführen.

Behandelt man dieses Thiofluoresceïn nach dem für die gewöhnlichen Phtaleïne gebräuchlichen Verfahren mit Brom und Jod, so erhält man die entsprechenden Brom- oder Jodderivate, welche neue, von den bereits bekannten Abkömmlingen des Dichlorfluoresceïns sehr verschiedene Farbstoffe sind.

Thiodichlorfluoresceïn.

In einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen emaillirten gusseisernen Kessel erhitzt man 10 kg Dichlorfluoresceïn, 10 kg Wasser und 40 kg krystallisirtes Schwefelnatrium während 24 Stunden auf 110°, wodurch das Dichlorfluoresceïn vollständig in sein Thioderivat umgewandelt wird. Die Operation ist beendet, wenn eine in Wasser aufgelöste Probe weisses Filtrirpapier genau wie gewöhnliches Eosin (Tetrabromfluoresceïn) anfärbt.

Wie soeben angedeutet, geht die ursprünglich gelbe Farbe des Fluoresceïns durch den Eintritt von Schwefel nach und nach in Eosinroth über und ist es leicht, vermittelst kleiner Proben den Fortschritt der Reaction zu verfolgen.

Nach vollständiger Schwefelung des Fluoresceïns wird das Product selbst bei fortgesetztem Erhitzen nicht merklich verändert.

Das noch warme Reactionsproduct wird hierauf in 200 l kaltes Wasser gegossen, gut umgerührt und das gebildete Thiofluoresceïn mit 40 kg gewöhnlicher Salzsäure ausgefällt, auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich in 50 l kaltem oder schwach gewärmtem Wasser, dem 5 kg Natronlauge (36° Bé.) beigegeben sind, gelöst, die erhaltene Lösung wird sorgfältig filtrirt, um den abgeschiedenen Schwefel zu entfernen und das so gereinigte Thiofluoresceïn mittelst 5 kg Salzsäure abgeschieden, filtrirt, gewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Thiodichlorfluoresceïn ist ein rothbraunes Pulver, welches — mit Ausnahme seiner viel rötheren Nüance beim Ausfärben — ungefähr die gleichen Eigenschaften zeigt, wie das Dichlorfluoresceïn selbst. Es ist eine schwache, in Alkalien leicht lösliche Säure, von der man keine gut charakterisirten Salze darstellen kann. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich das unveränderte Thiofluoresceïn in rothgelben Flocken ab. Dasselbe löst sich in 1 Theil Alkohol; es ist ferner leicht löslich in Aether, concentrirter Essigsäure, Phenol, Anilin, wenig löslich hingegen in heissem und kaltem Wasser, in concentrirter Salzsäure, Methylanilin und unlöslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Es schmilzt leicht unter Wasser. In trockenem Zustande schmilzt es unter Zersetzung bei 220°. Mit Kalk erhitzt, entwickelt es, auf Zusatz von Salzsäure, Schwefelwasserstoff.

Beim Ausfärben erzeugt Dichlorfluoresceïn gelbe Töne, die sich nur wenig von denen des Chrysolins unterscheiden; Thiodichlorfluoresceïn dagegen liefert Nüancen, die viel röther sind und mit denjenigen des gewöhnlichen Eosins übereinstimmen.

Wenn man die Brom- und Jodderivate des Thiodichlorfluoresceïns mit denen des Dichlorfluoresceïns vergleicht, so constatirt man den gleichen Unterschied in den Nüancen, wie derselbe bereits zwischen den zwei Fluoresceïnen selbst existirt.

Tetrajoddichlorfluoresceïn.

In einem im Wasserbad stehenden, mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen emaillirten gusseisernen Kessel werden 40 kg Thiodichlorfluoresceïn, 70 kg Jod und 360 kg Alkohol eine halbe Stunde lang gekocht, sodann 16 kg in wenig Wasser gelöstes chlorsaures Kalium zugegeben, von neuem 5 Stunden lang auf 90° erwärmt und erkalten gelassen.

Das Reactionsproduct wird filtrirt, der auf dem Filter gebliebene Rückstand mit heissem, wenig Natriumbisulfit haltendem Wasser gewaschen und durch Zusatz von 10 kg kohlensaurem Natrium in das wasserlösliche Natriumsalz des Farbstoffs übergeführt.

Der beim Eindampfen erhaltene Körper, welcher den Namen Cyclamin erhalten hat, ist ein schöner violettrother Farbstoff von viel bläulicherer Nüance, als der entsprechende ungeschwefelte Farbstoff.

Er färbt Seide, Wolle und Baumwolle nach dem für gewöhnliches Rose bengale gebräuchlichen Verfahren.

Thiophloxin oder Tetrabromthiodichlorfluoresceïn. Wie im vorigen Beispiel werden 20 kg Thiodichlorfluoresceïn mit 150 kg Alkohol während 1/2 Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man 20 kg Brom und eine Lösung von 6 kg chlorsaurem Kalium in wenig Wasser bei, dann erwärmt man von neuem während 5 Stunden und lässt erkalten.

Das Reactionsproduct wird filtrirt, mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und mittelst 5 kg kohlensaurem Natrium in das Natriumsalz übergeführt.

Der beim Eindampfen erhaltene Farbstoff färbt Seide, Wolle und Baumwolle bläulichroth, indess viel weniger bläulich wie Cyclamin. Die erhaltenen Farbtöne entsprechen denjenigen, die man mit Rose bengale (Tetrajoddichlorfluoresceïn) erzielt.

Tetrabromthiodichlorfluoresceïnmonomethyläther (Thio-Cyanosin).

Man erwärmt in einem, in einem Wasserbade stehenden Druckkessel 10 kg Tetrabromthiodichlorfluoresceïn, 30 kg Alkohol, 4 kg Methylchlorid während 5 Stunden, lässt erkalten, filtrirt das Reactionsproduct, lässt gut abtropfen und trocknet.

Der erhaltene Farbstoff ist löslich in Alkohol, nicht aber in Wasser; er färbt

Seide, Wolle und Baumwolle in viel reineren Tönen, als es mit dem oben beschriebenen Thiophloxin oder Tetrabromthiodichlorfluoresceïn der Fall ist.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des Thiodichlorfluoresceïns durch die Einwirkung von Schwefelalkalien auf Dichlorfluoresceïn.
2. Umwandlung des nach Anspruch 1. erhaltenen Fluoresceïns in bläulich-rothe Farbstoffe durch Ueberführung in Tetrabrom- und Tetrajodderivate durch Zufügung von Brom bezw. Jod und Alkohol und Erhitzen auf dem Wasserbade.
3. Verfahren zur Herstellung des Monomethyl- oder Monoäthyläthers des nach Anspruch 2. erhaltenen Tetrabrom- oder Tetrajodthiodichlorfluoresceïns, bestehend in der Erwärmung dieser Stoffe auf dem Wasserbade mit Alkohol und Methyl- bezw. Aethylchlorid.

Fr. P. 196363. In welcher Weise Schwefel in das Molecül eintritt, ist nicht nachgewiesen. Ein nach obigem Verfahren dargestellter blaurother Eosinfarbstoff aus Dichlortetrajodfluorescëin scheint unter der Bezeichnung Cyclamin in den Handel gebracht zu werden. Vergl. Text. Merc. 1889. 410.

No. 50177. Kl. 22. Dr. N. JUVALTA in BASEL (SCHWEIZ).

(Uebertragen auf Kern & Sandoz.)

Verfahren zur Darstellung von chlorirten, bromirten und jodirten Phtalsäuren.

Vom 10. Januar 1889 ab.

Ausgelegt d. 2. Mai 1889. — Ertheilt den 13. November 1889.

Löst man Phtalsäureanhydrid in concentrirter Schwefelsäure und leitet Chlor durch, allein oder bei Gegenwart von Jod, oder bringt statt Chlor, Brom oder Jod zur Lösung, so findet selbst bei hoher Temperatur eine Bildung von halogensubstituirten Phtalsäuren nicht statt.

Diese gewünschte Reaction tritt aber dann ein, wenn man an Stelle der gewöhnlichen Schwefelsäure Pyroschwefelsäure, d. h. rauchende Schwefelsäure in Anwendung bringt. Die vollständige Ersetzung des Wasserstoffes in einer bestimmten Menge Phtalsäure hängt sogar wesentlich von dem Anhydridgehalt der angewendeten Schwefelsäure ab. Ausserdem spielt die Temperatur und die Menge des zur Reaction gebrachten Halogens eine Rolle.

In nachfolgenden Beispielen sind die Bedingungen gegeben, bei welchen die vollständig substituirten Phtalsäuren erhalten werden. Durch Variation dieser Verhältnisse nach den oben angedeuteten Gesichtspunkten, also Verminderung des Anhydridgehaltes, der Halogenmenge oder der Temperatur erhält man unvollständig substituirte Producte bezw. Gemenge von mono- bis tetrasubstituirten Phtalsäuren.

Nach diesem Verfahren lassen sich auch Phtalsäuren erhalten, die verschiedene Halogene in 1 Molecül enthalten.

Beispiele:

1. Tetrachlorphtalsäureanhydrid.

Man mischt in einem gusseisernen Kessel 10 kg Phtalsäureanhydrid, 30 kg rauchende Schwefelsäure von 50—60 % Anhydridgehalt und 0,5 kg Jod.

Mit der Einleitung des trockenen Chlorgases beginnt man bei einer Temperatur von 50—60°. Das Chlor wird gut absorbirt und nach und nach verdickt sich die Masse durch ausgeschiedene Chlorphtalsäure. In dem Masse, als die Ausscheidung den Chlorstrom behindert, steigert man die Temperatur allmählich bis zu 200°. Ist dann bei dieser Temperatur das zugesetzte Jod als Chlorjod vollständig entwichen, so darf die Operation als beendigt angesehen werden.

Die Reaction vollzieht sich im wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 8Cl + 4SO_3 = C_8Cl_4O_3 + 4SO_3HCl.$$

Die gebildete Chlorsulfosäure destillirt zum grossen Theil ab.

Zur Aufarbeitung bringt man die Masse auf soviel Eis, dass die Temperatur unter 50° fällt. Das ausgeschiedene Tetrachlorphtalsäureanhydrid wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Will man es in das Hydrat umwandeln, so löst man es in kochender Sodalösung und fällt mit Schwefelsäure wieder aus.

2. Tetrabromphtalsäureanhydrid.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden mit 60 kg rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt gemischt und die Masse auf 60° erwärmt; dann lässt man allmählich 40 kg Brom hinzufliessen. Erst nachdem alles Brom eingetragen ist, steigert man allmählich die Temperatur schliesslich bis auf 200°. Die Temperatur wird so regulirt, dass das Brom nicht zu stark abdestillirt und uncondensirt durch den aufgesetzten Rückflusskühler entweicht.

Ein kleiner Zusatz von Jod beschleunigt die Reaction, ist jedoch nicht absolut nothwendig.

Die Reaction verläuft hauptsächlich nach folgender Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 4Br + 4SO_3$$
$$= C_8Br_4O_3 + 2SO_2 + 2H_2SO_4.$$

Das entweichende Schwefeldioxyd reisst etwas Brom mit sich, jedoch nur zum kleinen Theil im freien Zustande.

Die weitere Verarbeitung der Reactionsmasse geschieht wie bei der Tetrachlorphtalsäure.

Das reine Tetrabromphtalsäureanhydrid schmilzt bei 270°.

3. Tetrajodphtalsäureanhydrid.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden in 60 kg rauchender Schwefelsäure von 50 bis 60% Anhydridgehalt, oder der entsprechend grösseren Menge einer schwächeren Säure gelöst, die Lösung auf 90—100° erwärmt und nach und nach mit 40 kg Jod versetzt. Das Jod muss vorsichtig eingetragen werden, da die Reaction heftig ist und das entweichende Schwefeldioxyd starkes Schäumen der Masse verursacht. Nachdem alles Jod zugesetzt ist, steigert man auch hier die Temperatur allmählich bis auf 180° und hält sie so lange bei, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die Reactionsgleichung ist folgende:

$$C_8H_4O_3 + 4J + 4SO_3$$
$$= C_8J_4O_3 + 2SO_2 + 2H_2SO_4.$$

Das gebildete Tetrajodphtalsäureanhydrid sammelt sich in Form von schweren, glänzenden schwefelgelben Prismen am Boden des Reactionsgefässes an. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgelassen und der Bodensatz durch Waschen mit schwefligsäurehaltigem Wasser von anhaftender Schwefelsäure und von freiem Jod befreit.

Das reine Tetrajodphtalsäureanhydrid schmilzt bei 325° unzersetzt; vorsichtig höher erhitzt, sublimirt es in feinen gelben Nadeln, bald aber tritt Verkohlung ein unter Abgabe von Jod. Durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge geht es in Lösung unter Bildung von Salzen der Tetrajodphtalsäure, und kann die letztere durch Ansäuern mit Schwefelsäure daraus als gelblichweisses krystallinisches Pulver abgeschieden werden. Die Tetrajodphtalsäure geht jedoch schon beim Trocknen über Schwefelsäure theilweise in Anhydrid über; in kurzer Zeit und vollständig geschieht dies bei 100°.

4. Dichlordibromphtalsäureanhydrid.

10 kg Dichlorphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 187° werden in 50 kg rauchender Schwefelsäure von 50—60% Anhydridgehalt gelöst, dann auf 60° erwärmt und allmählich mit 15 kg Brom versetzt; im übrigen verfährt man genau wie im Beispiel 2. angegeben wurde.

Das Dichlordibromphtalsäureanhydrid krystallisirt aus der rauchenden Schwefelsäure in glänzenden Prismen, die bei 261° schmelzen; höher erhitzt, sublimirt es unzersetzt in Nadeln.

5. Dibromphtalsäure.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden in 30 kg rauchender Schwefelsäure von 50 bis 60% Anhydridgehalt gelöst, dann auf 60° erwärmt und mit 13 kg Brom versetzt. Die Masse wird allmählich höher erhitzt, bis gegen 200°. Nach dem Erkalten wird das

Ganze in wenig Wasser gegossen, wobei sich die Bromphtalsäure zum Theil als Oel abscheidet. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit von dem mittlerweile erstarrten Krystallkuchen abgegossen und dieser öfters aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so weisse, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 200° schmelzen, indem sie in das bei 208° schmelzende Anhydrid übergehen. Der Körper ist die von F. O. Blümlein (Ber. d. d. chem. Ges. XVII, S. 1482) beschriebene Dibromphtalsäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajod-, Dibrom- und Dichlordibromphtalsäuren bezw. deren Anhydride durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyroschwefelsäure bezw. in Lösungen von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure.

Hinsichtlich obiger Reaction vergleiche die von O. Jacobsen, Ber. XX. 2837, beobachteten Erscheinung, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf niedere Bromderivate partiell höhere entstehen, so Tetrabrom-m-xylol aus Dibrom-m-xylol. Vergl. auch Herzig, Monatsh. f. Chem. II, 192, Ber. XIV. 1205.

Indigblau, Isatin und Indolderivate

vergl. B. I. S. 124.

Veränderungen in der Patentliste.

D. R. P.	Erloschen:	
40889.	März 1888.	Prof. Dr. M. Nencki und Dr. J. Berlinerblau.
S. 150.		Verfahren zur Darstellung von Indol und Methylketol.

Die in technischer Richtung unbefriedigenden Resultate, auf welche bei der Besprechung der Baeyer'schen Indigosynthesen bereits im ersten Bande S. 124—126 hingewiesen wurde, haben sich auch durch neuere Arbeiten auf diesem Gebiet nicht geändert. Für die Beschaffung von o-Nitrophenylpropiolsäure ist das Verfahren des D. R. P. 53671 S. 15, welches im günstigsten Fall einen etwas billigeren Zimmtsäureäther liefert, ohne wesentliche Bedeutung. Für die Indigosynthesen aus o-Nitrobenzaldehyd (D. R. P. 19768 B. I. S. 140) fehlt nach wie vor eine technisch brauchbare Methode zur Herstellung des Ausgangsmaterials, die auch durch D. R. P. 48722 nicht gegeben ist.

Wenig aussichtsreich erscheinen bisher auch die Versuche, die Lösung des Problems von einer ganz anderen Seite anzustreben, obwohl bei der Neuheit derselben natürlich ein abschliessendes Urtheil noch nicht zulässig ist. Bei der Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Bromacetanilid $C_6H_5NH.COCH_2Br$ bilden sich nach W. Flimm, Ber. XXIII 37, kleine Mengen (4 %) Indigo, der der vorangehenden Bildung von Indoxyl seine Entstehung verdankt. Glatter verläuft die Reaction beim Schmelzen von Phenylglycocoll mit Aetznatron:

$$C_6H_5{-}NH\,CH_2\,COOH - H_2O = C_6H_4{<}^{-CO}_{-NH}{>}CH_2.$$

Das entstehende Indoxyl oder Pseudoindoxyl oxydirt sich bei Gegenwart von Alkali schon durch den Sauerstoff der Luft (vergl. A. Baeyer, Ber. XIV 1741, XV 775, D. R. P. 17656, B. I S. 134) zu Indigblau. Der Verlauf dieser von K. Heumann aufgefundenen patentirten Reaction und D. R. P. 54626 ist leider — unter den angegebenen Bedingungen wenigstens — bei Weitem nicht glatt genug, um eine technische Darstellung von Indigo zu gestatten — in Folge der

Bildung bedeutender Mengen von Anilin. Doch ist dieselbe noch einer weiteren Ausdehnung auf Derivate des Phenylglycocolls fähig. So liefert beispielsweise o-Tolylglycocoll in quantitativer Hinsicht anscheinend ein besseres Resultat; in neuester Zeit wurde von Heumann (Ber. XXIII 3431) Phenylglycocoll-o-carbonsäure (aus Anthranilsäure) empfohlen, so dass auf diesem Gebiet noch weitere Patente zu erwarten sind. Principiell hat das Verfahren vor den Baeyer'schen Synthesen den Nachtheil, dass sich nur Indigo selbst (da Indoxyl nicht isolirbar ist) und nicht auf der Faser in Indigo überführbare Verbindungen gewinnen lassen, welche in ihrer technischen Anwendbarkeit dem natürlichen Farbstoff überlegen sind.

Weitere Patente über Verbindungen der Indigogruppe liegen nicht vor.

No. 48722. Kl. 22. Dr. EUGEN FISCHER in STUTTGART.

Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid.

Vom 17. October 1888 ab.

Ausgelegt d. 20. April 1889. — Ertheilt d. 31. Juli 1889.

Die Bestrebungen, das leicht erhältliche o-Nitrobenzylchlorid in den entsprechenden Nitrobenzaldehyd überzuführen, in ähnlicher Weise, wie dies bei Bittermandelöl und p-Nitrobenzaldehyd schon lange geschieht, sind bis heute erfolglos geblieben.

Es hat sich nun herausgestellt, dass die Umwandlung des o-Nitrobenzylchlorids zu dem gewünschten Aldehyd glatt und gewöhnlich ohne erhebliche Bildung von Nebenproducten verläuft, wenn man zunächst das Chlor ersteren Körpers durch entsprechende Elementgruppen ersetzt, nämlich Aether bezw. Säureester des o-Nitrobenzyls darstellt und die so erhaltenen Körper der Einwirkung von Oxydationsmitteln aussetzt.

Ebenso haben sich das von S. Gabriel (Ber. d. d. chem. Ges., 1887, S. 2228) beschriebene, aus o-Nitrobenzylchlorid dargestellte o-Nitrobenzylamin, sowie der daraus leicht darstellbare o-Nitrobenzylalkohol als passende Zwischenglieder für die Ueberführung des o-Nitrobenzylchlorids in o-Nitrobenzaldehyd erwiesen.

Zweckmässig ist es auch, sich aus obigen Aethern bezw. Estern durch Verseifung den o-Nitrobenzylalkohol darzustellen und diesen in Aldehyd zu verwandeln. Zu den genannten Zwecken ist besonders geeignet das bisher unbekannte o-Nitrobenzylacetat, indessen eignen sich auch o-Nitrobenzylsulfonsäure, o-Nitrobenzylthiosulfonsäure und deren Salze, o-Nitrobenzylbenzoat, -oxalat, -formiat, o-Nitrobenzyläthyläther u. s. w. im Gegensatze zum Chlorid gut zur Oxydation.

Beispiele:

1. 100 Theile o-Nitrobenzylchlorid werden mit ca. 360 Theilen Alkohol und 60 bis 70 Theilen entwässertem essigsaurem Natron am Rückflusskühler während 70 bis 80 Stunden gekocht, hierauf die Lösung vom ausgeschiedenen Na Cl entfernt, der Sprit abdestillirt und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser durchgerührt, wodurch das o-Nitrobenzylacetat als weisse Krystallmasse erhalten wird.

Dasselbe enthält eine geringe Quantität o-Nitrobenzylalkohol und Spuren von o-Nitrobenzyläthyläther. Das Acetat ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem, etwas schwieriger in kaltem Benzol.

Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in feinen, weissen Nädelchen (Schmelzpunkt 71°), die sich am Licht rasch röthlich und schliesslich ganz dunkel färben.

Im vorstehenden Beispiel kann das Natriumacetat durch andere Acetate, der Alkohol durch andere Lösungsmittel, wie Eisessig, Holzgeist etc., ersetzt werden. Die Kochzeit wird abgekürzt durch Mehranwendung von Acetat oder Erhöhung der Siedetemperatur.

Das in analoger Weise erhaltene o-Nitrobenzylbenzoat krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich löslich ist, in gelben verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkt 94° C. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich.

II. 100 Theile o-Nitrobenzylchlorid werden mit 80 bis 100 Theilen neutralem Natriumsulfit oder entsprechenden Mengen eines anderen Sulfits und 300 bis 400 Theilen Wasser während 12 bis 14 Stunden unter lebhaftem Umrühren auf 60 bis 80° C. erwärmt. Aus der hellgelben Lösung krystallisirt o-nitrobenzylsulfosaures Natrium in glasglänzenden flachen Spiessen oder in gelblich weissen glänzenden Schuppen. Zusatz von Na Cl vermehrt die Abscheidung. Aus heissem Alkohol (ca. 90 proc.) krystallisirt das Salz in feinen glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln.

III. 100 Theile o - Nitrobenzylchlorid werden in ca. 330 Theilen Alkohol gelöst und unter Zusatz von ca. 60 Theilen Sulfo-

cyankalium am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse bleibt anfänglich ohne weitere Wärmezufuhr von aussen im schwachen Sieden unter starker Abscheidung von K Cl.

Nach mehrstündigem Kochen wird von K Cl getrennt, der Alkohol verjagt, worauf der Rückstand bei Zusatz von Wasser krystallinisch erstarrt. Das erhaltene o-Nitrobenzylrhodanid krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Täfelchen von rhomboidischer Umgrenzung (Schmelzpunkt 68° C.).

IV. 100 Theile o-Nitrobenzylchlorid werden mit ca. 200 Theilen krystallisirtem Natriumhyposulfit und 100 Theilen Wasser während 12 bis 14 Stunden unter Umrühren auf 50 bis 60° C. erwärmt. Die Masse wird nach einigen Stunden dickflüssig durch die sich ausscheidenden silberweissen, glänzenden Schüppchen von o-nitrobenzylthiosulfosaurem Natrium. Nach dem Erkalten ist besonders auf Zusatz von Na Cl die Abscheidung der neuen Verbindung eine nahezu vollständige.

Die wässerige Lösung scheidet beim Ansäuern nach längerem Stehen freie Säure in grossen blätterigen Krystallen aus.

In concentrirt schwefelsaurer Lösung (z. B. in Schwefelsäure von 55 bis 60° B.) oxydirt sich die o-Nitrobenzylthiosulfonsäure in der Wärme mit NO_3H leicht zu o-Nitrobenzaldehyd unter theilweiser Abscheidung von Schwefel.

Der o-Nitrobenzaldehyd wird aus obigen Körpern in folgender Weise erhalten.

V. 100 Theile o-Nitrobenzylacetat werden mit 250 Theilen Bleisuperoxydpaste von 51,3 % PbO_2 und mit 250 Theilen Wasser gekocht. Nach sechs Stunden setzt man langsam 150 Theile Essigsäure (von 40 %) zu, nach weiteren 3 Stunden Kochens wird filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung o-Nitrobenzaldehyd ölig, später krystallinisch erstarrend ab. Derselbe wird nach bekannten Methoden gereinigt.

o-Nitrobenzoësäure entsteht hierbei gar nicht, oder doch höchstens in geringer Quantität.

Das Bleisuperoxyd kann durch entsprechende Mengen anderer Oxydationsmittel, z. B. $Mn O_2$, $K_2 Cr_2 O_7$ u. s. w., die Essigsäure durch andere Säuren ersetzt werden.

VI. 100 Theile o-Nitrobenzylacetat löst man bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 700 Theilen Schwefelsäure (55—60° B.). Nunmehr wird auf 35—40° erhitzt und langsam unter beständigem Umrühren 30,5—31 Theile Salpetersäure (von 70 %) oder äquivalente Mengen eines Nitrates zugesetzt, wobei nach einiger Zeit Stickoxydgas in regelmässigem Strom entweicht. Die Temperatur wird nun zweckmässig bei 37—40° C. erhalten. Nachdem alles Oxydationsmittel eingetragen ist, wird noch bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt und schliesslich die zuvor abgekühlte Lösung in ca. 2400 Theile kaltes Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man von dem in hellgelben Nadeln ausgefallenen o-Nitrobenzaldehyd ab. Die geringen Antheile gelöst gebliebenen Aldehyds werden der verdünnten Schwefelsäure nach bekannten Methoden entzogen.

Statt des o-Nitrobenzylacetats können auch andere hierher gehörige o-Nitrobenzylderivate verwendet werden.

Die Oxydation der in Betracht kommenden o-Nitrobenzylderivate lässt sich auch mit Salpetersäure allein bewerkstelligen.

VII. Will man, anstatt den Aldehyd direct aus den Aethern bezw. Estern zu erzeugen, zuerst aus diesen den entsprechenden Alkohol herstellen, um letzteren alsdann nach bekannten Methoden in Aldehyd überzuführen (ein Verfahren, welches sich wegen der damit verbundenen Möglichkeit der Wiedergewinnung des angewendeten Natriumacetats etc. besonders empfiehlt), so verfährt man wie folgt:

Die, wie unter I. angegeben, vom Na Cl entfernte Spritlösung wird allmählich unter Umrühren und Kühlhalten so lange mit wässriger Alkalilauge versetzt, bis die Flüssigkeit, die anfangs rasch wieder neutral reagirt, auch nach langem Stehen schwach alkalisch bleibt.

Man trägt beispielsweise nach und nach 58 Theile Natronlauge (von 40 %) ein. Hierbei findet, sobald etwa das erste Drittel der Basis zugefügt ist, krystallinische Abscheidung statt, die schliesslich die ganze Flüssigkeit breiig erfüllt. Nach 24 Stunden wird der Sprit abdestillirt, vorher aber allenfalls überschüssig vorhandenes Alkali neutralisirt.

Zum Destillationsrückstand giebt man die zur Lösung des Natriumacetats nöthigen Mengen Wasser, wodurch der o-Nitrobenzyl-

alkohol als weisse Krystallmasse hinterbleibt.

VIII. Zur Darstellung von o-Nitrobenzylalkohol aus o-Nitrobenzylamin löst man 100 Theile des letzteren in ca. 1500—2000 Theilen Wasser und 150—200 Theilen Salzsäure (von 20° B.), versetzt in der Kälte allmählich mit einer wässerigen Lösung von 67 Theilen Kaliumnitrit und erhitzt hierauf langsam bis zum Kochen. Beim Erkalten scheidet sich der o-Nitrobenzylalkohol in Nadeln ab.

Patent-Ansprüche:

1. Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid durch Ueberführung des letzteren in ätherartige Verbindungen des o-Nitrobenzyls, wie o-Nitrobenzylacetat, o-Nitrobenzylbenzoat, o-Nitrobenzyloxalat, o-Nitrobenzylsulfocyanid, o-Nitrobenzylsulfonsäure, o-Nitrobenzylthiosulfonsäure, als Zwischenglieder und Oxydation dieser, insbesondere ihrer schwefelsauren Lösungen mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder salpetersauren Salzen.
2. Darstellung von o-Nitrobenzylaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid durch Ueberführung der in Anspruch 1. näher bezeichneten o-Nitrobenzylderivate bezw. des o-Nitrobenzylamins in o-Nitrobenzylalkohol und Oxydation des letzteren nach den bekannten Methoden.

Fr. P. 193686.

Die Ausführung des obigen technisch möglichen Verfahrens scheiterte bisher an der Schwierigkeit, reines o-Nitrobenzylchlorid in grösserem Maassstabe darzustellen. Der erste Satz des Patents ist in keiner Weise zutreffend.

No. 54626. Kl. 22. Prof. Dr. K. HEUMANN in ZÜRICH (SCHWEIZ)*).

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Verfahren zur Darstellung künstlichen Indigos.

Vom 5. Mai 1890 ab.

Ausgelegt d. 17. Juli 1890. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Ein Gemenge von 1 Th. Phenylglycocoll, dargestellt aus Monochloressigsäure und Anilin (Ber. X 2047) mit 2 Theilen trockenem Aetzkali wird bei möglichstem Luftabschluss zum Schmelzen erhitzt und die Temperatur auf 260° gesteigert. Unter Aufschäumen und Dampfentwickelung färbt sich die Schmelze tief orangegelb. Rascher wird dieser Punkt erreicht, wenn die Temperatur weiter auf 300—350° gesteigert wird. Während des Schmelzens werden Proben genommen und in Wasser gelöst. Vermehrt sich die bei Luftzutritt stattfindende Indigoausscheidung nicht weiter, so lässt man die Schmelze erkalten und löst sie in Wasser, während gleichzeitig ein Luftstrom durchgeleitet wird. Statt des Phenylglycocolls sind auch dessen Aether und Salze anwendbar.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung künstlichen Indigos durch Erhitzen von Phenylglycocoll (Phenylamidoessigsäure $C_6H_5NHCH_2COOH$) mit Aetzalkalien, Auflösen der Masse in Wasser und Oxydiren der in Lösung enthaltenen Leukoverbindung durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln.

*) Im Auszuge mitgetheilt.

Vergl. K. Heumann, Ber. XXIII 3045. Zu lange andauerndes Erhitzen mit Aetzkali scheint das zunächst gebildete Indoxyl wieder zu zerstören. Doch rührt die geringe Ausbeute an Indigo offenbar hauptsächlich von einer Spaltung des Phenylglycocolls in Anilin her, welche zum Theil vor sich geht, bevor die Condensation erfolgt.

Analoge Indigosynthesen veröffentlichten nach dem Erscheinen des Heumannschen Patents noch Lederer J. pr. Chem. 42, S. 383 und A. Biedermann und R. Lepetit, Ber. XXIII 3289.

Chinolin- (Chinazolin- und Pyrazolon-) Derivate

vergl. B. I. S. 155.

Veränderungen in der Patentliste:

D. R. P.	Erloschen:	
40420. S. 160.	März 1888.	Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus Isochinolin.
32961. S. 191.	Juli 1890.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten aus den Salzen von aromatischen Amidokörpern und Aceton oder dessen Condensationsproducten.
36964. S. 193.	Mai 1890.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Chinolinreihe.
42295. S. 195.	August 1890.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenyllutidindicarbonsäureäthern aus Metanitrobenzaldehyd.
33497. S. 200.	Juli 1890.	Dr. F. Just. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung substituirter Chinolinderivate aus Imidochloriden und Malonsäure- bezw. Acetessigsäureestern.
32280. S. 202	April 1890.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff alkylirten Pseudostyrilen aus den Ammoniumverbindungen von Metacarbonsäureäthern der Pyridin-, Chinolin- etc. Basen.
42276. S. 204.	Juli 1889.	Dr. M. Conrad und Dr. L. Limpach. Verfahren zur Darstellung von γ-Oxychinolinderivaten durch Erhitzen von aromatischen β-Amidocrotonsäureestern oder von aromatischen β-Amido-β-phenylacrylsäureestern.
38322. S. 220.	December 1890.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von Methoxychinoxalin.

Patentanmeldg. ertheilt:		
O. 948. D.R.P. 43714. O. 976. 43720.	9. Mai 1889.	K. Oehler. Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylacridinreihe, genannt Benzoflavine.
F. 3299. D.R.P. 43897.	23. Mai 1888.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier Säureester auf einander oder von Säureestern auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

Die geringe Zahl der Chinolinfarbstoffe ist in den letzten Jahren durch einige neue technisch brauchbare Verbindungen vermehrt worden. Auf die Bildung der sogenannten „Benzoflavine", Diamidophenylacridine aus Benzaldehyd und m-Diaminen wurde schon im ersten Bande S. 156 hingewiesen. Nach demselben Schema bildet sich aus dem jetzt technisch leicht zugänglichen Formaldehyd, Diamidoacridin, das als gelber Baumwollfarbstoff von bedeutender Farbstärke unter der Bezeichnung „Acridingelb" in den Handel kommt. D. R. P. 52324. Ein Derivat des Acridins ist auch das sogenannte Flaveosin D. R. P. 49850. Wichtiger sind die interessanten, wissenschaftlich noch wenig untersuchten blauen bis grünen Farbstoffe, welche sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alizarinblau bilden (D. R. P. 46654, 47252, 54390). Ob dieselben mit den aus Nitroalizarinsulfosäure darstellbaren Alizarinblaumonosulfosäuren näher zusammenhängen, scheint zweifelhaft (D. R. P. 50164, 50708). Ueber die Darstellung schwarzer Farbstoffe der Alizarinblaugruppe aus Amidopurpurinen vergl. D. R. P. 54624.

Sehr spärlich vertreten im Vergleich mit der grossen Zahl der früher patentirten Verbindungen sind diesmal diejenigen Chinolinderivate, welche entweder direct oder indirect (zur Darstellung neuer Substanzen) in der Medicin Verwendung finden sollen. Die Erscheinung ist leicht begreiflich, wenn man berücksichtigt, dass die weiteren Arbeiten über die Constitution der wichtigeren (China- und Morphium-) Alkaloïde nicht zu einer Synthese derselben geführt haben. Es lässt sich vielmehr aus ihnen schliessen, dass sich eine solche mit den bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden für Pyridin- und Chinolinderivate schwerlich wird ausführen lassen, wenn die genannten Alkaloïde, wie es den Anschein hat, partiell hydrirte Benzol- und Pyridinkerne enthalten. Die sehr zahlreichen Untersuchungen über das physiologische Verhalten organischer Verbindungen haben ferner den anfänglich anscheinend vorhandenen Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung wieder völlig in Frage gestellt. Jedenfalls liegen hier die Verhältnisse sehr viel complicirter als man anfangs anzunehmen berechtigt sein durfte, so dass man auch von chemisch den Alkaloïden nahe verwandten Verbindungen a priori keine ähnlich medicinische Anwendbarkeit erwarten darf. Die grosse Zahl der neuhinzugekommenen patentirten Heilmittel, welche in einem besonderen Abschnitt zusammengestellt sind, verdanken in der That keineswegs theoretischen

Erwägungen ihre Darstellung, sondern häufig einem Zufall, der ihre Verwerthbarkeit erkennen liess, und gehören chemisch zu ganz heterogenen Körperklassen.

Von den hierher gehörigen Patenten besitzt bis jetzt keines ein irgendwie hervorragendes praktisches Interesse.

Eine beträchtliche Anzahl der früher genommenen Patente dieser Gruppe ist überdies nach kurzem Bestehen erloschen.

Die Anordnung derselben ist folgende:

D. R. P. 43714. 43720. 45294. 45298. K. Oehler. Darstellung von Benzoflavinen.

52324. A. Leonhardt & Co. Darstellung gelber Acridinfarbstoffe aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin.

49850. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Flaveosin.

46654. 47252. 54390. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus.

50164. 50708. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäuren aus Anthrachinondisulfosäuren.

54624. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung schwarzer Farbstoffe aus Amidoflavo- und anthrapurpurin.

55009. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Dichinolinderivaten.

55119. Dr. A. Einhorn. Verfahren zur Darstellung von p-Methoxydioxydihydrochinolin und der als Ausgangsproduct hierzu dienenden o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure.

51712. 52647*. Dr. C. Paal. Darstellung von Dihydrochinazolin.

53834. P. A., B. 10880. C. F. Boehringer & Söhne. Verfahren zur Darstellung von Dehydromethylphenylpyrazin und Antipyrin.

D. R. P. 55117. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von Phenylhydrazinderivaten.

No. 43714. Kl. 22. K. OEHLER ANILINFARBENFABRIK in OFFENBACH a. M.

Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe, genannt Benzoflavine.

Vom 28. Juli 1887 ab.

Ausgelegt d. 5. Januar 1888. — Ertheilt d. 9. Mai 1889.

Wenn man auf ein Gemisch von einem Molecül eines aromatischen Metadiamins und einem Molecül seines salzsauren oder salpetersauren Salzes ein Molecül Benzaldehyd einwirken lässt, so erhält man Tetraamidosubstitutionsproducte des Triphenylmethans bezw. seiner Homologen.

Der Process verläuft in der Weise, dass sich zunächst mit einem Molecül der Base und einem Molecül des Aldehyds eine dem Benzylidenanilin $C_6H_5N = CH - C_6H_5$ entsprechende Verbindung bildet, welche sich dann mit dem Salz jener Base zu einem Triphenylmethanderivate vereinigt.

Diese neuen Tetraamine gehen unter dem Einfluss ammoniakabspaltender Mittel in Hydrodiamidophenylacridine über, aus welchen durch Oxydation Diamidophenylacridine gebildet werden. Diese Acridinabkömmlinge, welche Benzoflavine genannt werden sollen, sind rein gelbe Farbstoffe und eignen sich vorzüglich zum Färben von mit Tannin gebeizter Baumwolle.

I. Darstellung des m-Benzyliden-m-Toluylendiamins.

12 kg m-Toluylendiamin werden mit Wasser angerieben und mit 10,6 kg Benzaldehyd versetzt. Die Masse erwärmt sich und scheidet die neue Verbindung als halbflüssiges Harz ab, das nach und nach ganz hart wird. Dasselbe wird gepulvert, ausgewaschen und getrocknet.

II. Darstellung des Tetraamidoditolylphenylmethans.

75 kg Monobenzyliden-m-Toluylendiamin und 85 kg schwefelsaures m-Toluylendiamin werden mit 500 kg Wasser so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und die gebildete Leukobase mit Alkalien gefällt.

Anstatt zunächst das Monobenzyliden-m-Toluylendiamin abzuscheiden und dann mit einem Salze des Metadiamins zu condensiren, kann man auch die Darstellung der Tetraamidobasen in einer Operation vornehmen. Es kann dies auf verschiedene Art ausgeführt werden, wofür nachfolgend zwei Beispiele:

a) 48 kg schwefelsaures m-Toluylendiamin werden mit 20 kg Natronlauge von 40 % und 30 l Wasser zusammen gerieben; zu dem entstandenen Brei fügt man 10,6 kg Benzaldehyd in 24 kg Alkohol von 95° T. und erwärmt so lange auf 60°, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird die gebildete Base mit Soda oder Natronlauge ausgefällt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet.

b) 61 kg m-Toluylendiamin und 98 kg seines salzsauren Salzes werden in 200 kg Alkohol gelöst und mit 53 kg Benzaldehyd versetzt.

Nachdem die Masse einige Zeit im Wasserbade auf 70 bis 80° erhitzt worden ist, beginnt die Ausscheidung des in Alkohol sehr schwer löslichen salzsauren Salzes der Tetraamidobase. Sobald diese Ausscheidung aufgehört hat, lässt man die breiartig erstarrte Masse erkalten und filtrirt. Das auf dem Filter gesammelte, mit Alkohol gewaschene salzsaure Salz der neuen Base ist bei Anwendung reiner Materialien vollkommen rein und zur weiteren Verarbeitung geeignet.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{24}N_4, 2HCl$.

III. Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylacridins.

1 kg des salzsauren Tetraamidoditolylphenylmethans wird mit 5 kg einer Salzsäure von 13 % in einem Druckkessel meh-

rere Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Kesselinhalt aus einem festen Kuchen feiner, röthlich gefärbter Nadeln des salzsauren Hydrodiamidodimethylphenylacridins, welches ohne Weiteres zur Farbstoffdarstellung verwendet werden kann.

Die Zusammensetzung der Hydrobase wird durch die Formel $C_{21} H_{21} N_3$ ausgedrückt. Die Salzsäure lässt sich hierbei durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. s. w. ersetzen.

IV. Darstellung des Farbstoffes.

Das Hydrodiamidodimethylphenylacridin wird bereits durch den Sauerstoff der Luft in das Diamidodimethylphenylacridin übergeführt, so dass bei dem Versuche, die Salze der Hydrobase umzukrystallisiren, stets Farbstoffbildung eintritt. Wenn es nun auch gelingt, mittelst Durchleiten von Luft durch die Lösungen der Hydrobase Farbstoff darzustellen, so kommt man doch rascher zum Ziele, wenn man gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, anwendet. Man verfährt in der Weise, dass man eine verdünnte, salzsaure und Chlorzink haltende Lösung von 100 kg Hydrobase mit 350 kg einer Eisenchloridlösung von 30 % in der Kälte versetzt; der Farbstoff scheidet sich sofort als gelber, voluminöser Niederschlag ab, den man abfiltrirt, presst und trocknet. Die Farbstoffbase besitzt die der Formel $C_{21} H_{19} N_3$ entsprechende Zusammensetzung.

An Stelle des m-Toluylendiamins lässt sich zum Zwecke der Darstellung eines Benzoflavins auch m-Phenylendiamin verwenden. Das Verfahren ist in diesen Fällen dasselbe, wie es oben beschrieben worden ist.

Die Benzoflavine lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; aus ihren wässerigen Lösungen werden sie durch verdünnte Salzsäure gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure liefert mit den Farbstoffen gelbliche Lösungen von starker grüner Fluorescenz. Besonders charakteristisch für die Benzoflavine ist die sehr intensive gelbgrüne Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösungen, die durch Zusatz von verdünnten Säuren verschwindet.

Die Farbstoffbasen sind farblose Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Monobenzylidenverbindungen des m-Toluylendiamins und des m-Phenylendiamins durch Einwirkung von 1 Molecül Benzaldehyd auf 1 Molecül der genannten Basen.
2. Verfahren zur Darstellung von Tetraamidoderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch eines Molecüls der unter 1. genannten Metadiamine mit einem Molecül eines Salzes dieser Basen.
3. Verfahren zur Darstellung von Hydrodiamidophenylacridinen aus den unter 2. aufgeführten Tetraamidoderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Ammoniak abspaltende Mittel; als solche können verwendet werden: Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, salzsaures Anilin, ferner Metallchloride, wie Chlorzink.
4. Verfahren zur Darstellung von gelben basischen Farbstoffen, genannt Benzoflavine, durch Oxydation der unter 3. aufgeführten Hydrodiamidophenylacridine zu Diamidophenylacridinen mit Luftsauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid.

A. P. 382832 (C. Rudolph A. to K. Oehler).
E. P. 1888 No. 9614.

Der einzige bisher in den Handel kommende Farbstoff dieser Gruppe ist das Benzoflavin oder Dimethyldiamidophenylacridin aus Benzaldehyd und m-Toluylendiamin dargestellt.

No. 43720. Kl. 22. K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK in OFFENBACH a. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe, genannt Benzoflavine.

Zusatz zu No. 43714 vom 28. Juli 1887.

Vom 27. October 1887 ab.

Ausgelegt d. 5. Januar 1888. — Ertheilt den 9. Mai 1888.

Es hat sich herausgestellt, dass Benzaldehyd auch auf die neutralen Salze der aromatischen Metadiamine unter Bildung des entsprechenden Salzes des Tetraamidotriphenylmethans oder eines seiner Homologen einwirkt.

Z. B. Ein Gemisch von 100 kg schwefelsaurem m-Toluylendiamin mit 200 kg Alkohol von 50% und 25 kg Benzaldehyd wird einige Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Im Verlauf der Operation löst sich das Salz nach und nach auf und es scheidet sich schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan als sandiges Krystallpulver ab. Letzteres Salz hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}N_4 . 2 H_2SO_4$ und kann direct, wie es in Folgendem angegeben ist, für die Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylacridins benutzt werden.

100 kg schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan werden in 360 kg Salzsäure von 16,5% gelöst und mehrere Stunden im Druckkessel auf 160° erhitzt. Weitere Verarbeitung der Hydrobase wie im Hauptpatent unter 4. angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetraamidoderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die neutralen Salze der im Hauptpatente im Anspruch I. aufgezählten aromatischen Metadiamine.

Vergl. das vorige D. R. P. 43714.

No. 45294. Kl. 22. K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK in OFFENBACH a. M.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe, genannt Benzoflavine.

Zweiter Zusatz zu No. 43714 vom 28. Juli 1887.

Vom 20. December 1887 ab.

Ausgelegt d. 18. Juni 1888. — Ertheilt d. 3. October 1888.

Ersetzt man in dem im Hauptpatente und ersten Zusatzpatente No. 43720 beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Monobenzylidenmetatoluylendiamins bezw. des Tetraamidoditolylphenylmethans den Benzaldehyd durch seine Substitutionsproducte, wie Toluylaldehyd oder Nitrobenzaldehyd, so erhält man die entsprechenden substituirten Zwischenproducte, von denen aus man zu substituirten Benzoflavinen gelangen kann.

Die im Hauptpatente wie im Zusatzpatente beschriebenen verschiedenartigen Verfahren zur Darstellung der Tetraamidobasen können in gleicher Weise bei Verwendung von Toluylaldehyd oder Nitrobenzaldehyd benutzt werden.

I. Darstellung von Methylbenzoflavin aus Toluylaldehyd und Metatoluylendiamin.

1. Darstellung von Tetraamidotritolylmethan. Diese Base kann man aus dem Einwirkungsproduct von 1 Molecül Toluylaldehyd auf 1 Molecül Metatoluylendiamin genau in derselben Weise wie das Tetraamidoditolylphenylmethan gewinnen; es ist indessen zweckmässig, die Herstellung dieser Base in einer Operation vorzunehmen.

Beispiel: 12 kg Toluylaldehyd werden mit 31,6 kg des einfach salzsauren Metatoluylendiamins (s. Ber. 1878, S. 1759) in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wird der Alkohol abdestillirt; der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Alkali im Ueberschuss versetzt. Die abgeschiedene Base wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Die Base ist in reinem Zustande weiss, gewöhnlich jedoch grau gefärbt, sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

Ersetzt man in dem im ersten Zusatzpatente beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd durch die äquivalente Menge Toluylaldehyd, so erhält man das schwefelsaure Tetraamidotritolylmethan als schwach grau gefärbtes Krystallpulver.

2. Darstellung von Hydrodiamidodimethyltolylacridin. Die Abspaltung von Ammoniak aus Tetraamidotritolylmethan vollzieht sich beim Erhitzen der Base mit dem sechsfachen Gewichte einer 16 proc. Salzsäure im Druckkessel auf 160°. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz der Hydrobase wird in viel Wasser heiss gelöst und zur

3. Darstellung von Methylbenzoflavin mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Chlorzink oxydirt; man verbraucht auf 1 kg Tetraamidobase 2,5—5 kg einer 20 proc. Eisenchloridlösung.

Die charakteristischen Eigenschaften des Benzoflavins wiederholen sich beim Methylbenzoflavin; dieser Farbstoff bildet ein gelbrothes Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; die alkoholische Lösung zeigt die bekannte gelbgrüne Fluorescenz. Die wässerige Lösung wird durch Zinkstaub und Salzsäure entfärbt. Alkalien fällen aus der wässerigen Lösung des Farbstoffes die Base in gelblichen Flocken.

II. Darstellung von Amidobenzoflavinen aus den isomeren Nitrobenzaldehyden und Metatoluylendiamin.

Da das Arbeitsverfahren bei der Darstellung der drei Amidobenzoflavine gleich ist, einerlei, ob man vom Ortho-, Meta- oder Paranitrobenzaldehyd ausgeht, so möge als Beispiel die Darstellung des Paraamidobenzoflavins beschrieben werden.

1. Darstellung des Paranitrotetraamidotolylphenylmethans. Auch in diesem Falle kann man zunächst das einfache Condensationsproduct aus 1 Molecül des Aldehyds mit 1 Molecül Metatoluylendiamin, das Paranitrobenzylidenmetatoluylendiamin, darstellen und dasselbe dann auf 1 Molecül eines Salzes des Metatoluylendiamins einwirken lassen; zweckmässiger verfährt man jedoch so, dass man beide Operationen vereinigt und folgendermaassen arbeitet.

Eine Mischung von 21,5 kg Paranitrobenzaldehyd mit 34,7 kg Metatoluylendiamin, 28 kg Salzsäure von 22,5° B. und 100 kg 96 proc. Alkohol wird einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das nach dem Erkalten auskrystallisirende salzsaure Salz der Nitroleukobase wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Aus seiner wässerigen Lösung fällen Alkalien die Nitroleukobase als gelblich weisse Flocken, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zur Darstellung des Nitrotetraamidoditolylphenylmethans wendet man u. a. auch das Verfahren des ersten Zusatzpatentes an, indem man den Benzaldehyd durch die äquivalente Menge Paranitrobenzaldehyd ersetzt. Das schwefelsaure Salz, welches nach diesem Verfahren erhalten wird, bildet ein blassröthlich gelbes Krystallpulver.

2. Darstellung des Pentaamidoditolylphenylmethans. Lässt man reducirende Mittel nach bekannten Methoden auf die Paranitroleukobase einwirken, so entsteht das Pentaamidoditolylphenylmethan. Z. B.: 26,5 kg der salzsauren Nitroleukobase werden nach und nach in eine erwärmte Mischung von 45 kg Zinnchlorür mit 120 kg Salzsäure von 22,5° B. eingetragen. Nach beendeter Reduction wird die entstandene Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff bis zur Entfernung des Zinns behandelt und filtrirt; aus dem Filtrat wird die Base durch Alkalien in krystallinischem Zustande gefällt, sie ist farblos und in kochendem Wasser ziemlich löslich; in den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird durch Eisenchlorid besonders leicht beim Erwärmen eine bräunlichrothe Färbung hervorgerufen.

3. Darstellung des Hydrotriamidodimethylphenylacridins. 10 kg Pentaamidoditolylphenylmethan werden mit 60 kg einer 16 proc. Salzsäure im Druckkessel einige Stunden auf 160° erhitzt; nach dem Erkalten hat sich

das Hydrotriamidodimethylphenylacridin fast vollständig ausgeschieden, es wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. So gewonnen, bildet es ein orangefarbenes krystallinisches Pulver, aus dessen wässeriger Lösung die freie Base durch Alkalien in gelblich weissen Flocken gefällt wird.

4. Darstellung des Paraamidobenzoflavins. In eine mit viel Wasser verdünnte und mit Chlorzink versetzte Lösung von 30 kg der Hydrobase in 30 kg Salzsäure von 22,5° B. lässt man 150 kg einer 20 proc. Eisenchloridlösung langsam einlaufen. Der Farbstoff fällt sofort aus; er wird abfiltrirt, mit einer ganz verdünnten Kochsalzlösung ausgewaschen, gepresst und getrocknet. In seinen Eigenschaften gleicht er ganz den übrigen Benzoflavinen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von substituirten Monobenzylidenverbindungen des Metatoluylendiamins, indem man in dem im Haupt-Patente beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd durch Toluylaldehyd oder Meta- bezw. Paranitrobenzaldehyd ersetzt.
2. Verfahren zur Darstellung von substituirten Tetraamidoderivaten des Ditolylphenylmethans, indem man in dem im Anspruch 2. des Haupt-Patentes beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd durch die im Patent-Anspruch 1. genannten Aldehyde ersetzt.
3. Verfahren zur Darstellung der im Patent-Anspruch 2. erwähnten Tetraamidobasen, darin bestehend, dass in dem im ersten Zusatz-Patente beschriebenen Verfahren der Benzaldehyd durch die im Patent-Anspruch 1. aufgezählten Aldehyde ersetzt wird.
4. Verfahren zur Darstellung von Pentaamidoderivaten des Ditolylphenylmethans durch Reduction der nach Patent-Anspruch 2. und 3. dargestellten Nitroderivate des Tetraamidoditolylphenylmethans.
5. Verfahren zur Darstellung von substituirten Hydrodiamidophenylacridinen aus den unter Patent-Anspruch 2. und 4. aufgeführten Amidoderivaten des Di- und Tritolylphenylmethans nach der im Patent-Anspruch 3. des Hauptpatentes beschriebenen Methode.
6. Verfahren zur Darstellung von substituirten Benzoflavinen durch Oxydation der nach vorstehendem Patent-Anspruch 5. dargestellten substituirten Hydrodiamidophenylacridine nach der im Patent-Anspruch 5. des Haupt-Patentes beschriebenen Methode.

A. P. 395080. Amidobenzoflavin (Chr. Rudolph A. to K. Oehler). Vergl. D. R. P. 43714.

No. 45298. Kl. 22. K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK IN OFFENBACH A. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe, genannt Benzoflavine.

Dritter Zusatz zu No. 43714 vom 28. Juli 1887.

Vom 22. Januar 1888 ab.

Ausgelegt d. 15. März 1888. — Ertheilt d. 3. October 1888.

Darstellung eines Mononitrotetraamidoditolylphenylmethans.

Wenn man 10 kg Tetraamidoditolylphenylmethansulfat, welches nach dem im ersten Zusatz zum Haupt-Patent No. 43 714 beschriebenen Verfahren dargestellt ist, in der fünffachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auflöst und bei 5 bis 15° C. mit 4,6 kg Nitrirsäure (d. i. eine Mischung von 2 Theilen Schwefelsäure 66° B. und 1 Theil Salpetersäure 44° B.) versetzt, so wird die besagte Leukobase in ein Mononitrosubstitutionsproduct übergeführt. Aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse fällt man die Nitroleukobase durch Sodalösung und reinigt sie durch Auflösen in verdünn-

ten Säuren, Filtriren der Lösung und Fällen der letzteren mit Alkalien. Auch das schwefelsaure Salz der Nitroleukobase, welches in verdünntem Alkohol schwer löslich ist, kann man zu ihrer Reindarstellung benutzen.

Das nitrirte Tetraamidoditolylphenylmethan bildet ein orangefarbenes Pulver, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; in Benzol ist es weniger schwer, in Eisessig leicht löslich.

Sehr wahrscheinlich ist diese Nitroleukobase mit derjenigen identisch, die durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit m-Toluylendiamin entsteht.

Durch Reduction wird sie in ein Pentaamidoditolylphenylmethan übergeführt, aus dem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140 bis 160° ein Hydrotriamidodimethylphenylacridin gebildet wird. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Amidobenzoflavin, welches genau so färbt wie das Paraamidobenzoflavin.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Mononitrotetraamidoditolylphenylmethans durch Nitrirung des Tetraamidoditolylphenylmethans des zum Haupt-Patent gehörigen ersten Zusatz-Patentes No. 43 720.

Vergl. D. R. P. 43714.

No. 52324. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM i. H.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Acridinfarbstoffes aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin.

Vom 27. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. November 1889. — Ertheilt d. 21. Februar 1890.

Die Synthese eines Triphenylmethanderivates aus Benzaldehyd oder dessen Substitutionsproducten und Phenylen- bezw. Toluylendiamin und dessen Ueberführung in Farbstoffderivate des Phenylacridins ist durch die Patentschrift No. 43 714 bekannt geworden.

Diese Reaction ist jedoch nicht für alle Aldehyde charakteristich; gewisse Aldehyde der Fettreihe (z. B. der gewöhnliche Paraldehyd) sind entweder überhaupt nicht oder doch nur in unvollkommener Weise in die entsprechenden Farbstoffe überführbar.

Speciell beim Formaldehyd musste es bei seinem vielfach anormalen Verhalten zweifelhaft sein, ob er in Combination mit aromatischen Aminen ein Diphenylmethanderivat liefern werde, und ob es möglich sei, unter Anwendung dieses Aldehyds zu einer glatten Acridinsynthese zu gelangen (vergl. Wellington & Tollens, Ber. XVIII, S. 3298 f., Bernthsen & Bender, Ber. XVI, S. 1803).

Im Gegensatz hierzu hat sich indess ergeben, dass Formaldehyd speciell mit m-Toluylendiamin mit grösster Leichtigkeit und quantitativ schon bei kurzer Einwirkung in der Kälte ein Diphenylmethanderivat liefert, welches sich in ein Farbstoffderivat des Acridins umwandeln lässt.

Das technische Resultat, der neue gelbe Farbstoff, zeigt wesentliche technische Vorzüge in seinen Eigenschaften gegenüber dem gelben Farbstoff des Patentes No. 43 714. Derselbe färbt die Faser reiner und kräftiger an; auf tannirte Baumwolle gefärbt, zeigt sich die Farbe im heissen Seifenbade etwa von doppelter Widerstandsfähigkeit; die Löslichkeit desselben in kochendem Wasser ist etwa fünfmal grösser.

Beispiel: Bringt man 3 kg Formaldehyd mit 26 kg m-Toluylendiamin und 10 kg Schwefelsäure in wässeriger Lösung (circa 400 l im Ganzen) zusammen, so erstarrt die Flüssigkeit fast momentan zu einem Brei von glänzenden Nadeln des Condensationsproductes. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und bringt den Filterrückstand (ca. 35 kg) zusammen mit 90 kg concentrirter Salzsäure und 270 l Wasser in einen Autoclaven, in welchem man denselben mehrere Stunden auf ca. 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Oeffnen versetzt man die erhaltene, schwach rothgelb gefärbte, den

Leukokörper enthaltende Flüssigkeit in der Wärme so lange mit Eisenchloridlösung als sich noch Krystalle des Farbstoffs abscheiden. Dieselben werden abfiltrirt, durch Auswaschen mit kalter, verdünnter Salzsäure sorgfältig vom Eisen befreit, und stellen nach dem Trocknen den Farbstoff dar.

In dem eben geschilderten Verfahren kann die Condensation von Formaldehyd mit Toluylendiamin auch z. B. in Methylalkohol vorgenommen werden; ferner lassen sich statt Eisenchlorid auch andere Oxydationsmittel, z. B. Bichromat, salpetrige Säure, Luftsauerstoff u. s. w. verwenden, ohne dass indessen das Resultat dadurch wesentlich beeinflusst oder verbessert würde.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes der Acridinreihe durch Behandlung von m-Toluylendiamin bezw. dessen Salzen mit Formaldehyd, Erhitzen des so erhaltenen Condensationsproductes mit Salzsäure und Versetzen der entstehenden, den Leukokörper enthaltenden Flüssigkeit mit Oxydationsmitteln.

Fr. P. 201798. E. P. 17971. Vermuthlich dieselbe Verbindung entsteht nach Fr. P. 203467 der Gesellschaft für chem. Industrie in Basel durch Condensation von m-Toluylendiamin mit Oxalsäure, Glycerin und Chlorzink; auch die durch Einwirkung von Aldehyden, Aceton etc. auf m- und o-(?)Diamine und nachherige Oxydation entstehenden Farbstoffe (Fr. P. 188417 Soc. anonyme d. mat. col. St. Denis) dürften zu dieser Klasse von Verbindungen zu zählen sein.

Der Farbstoff, welcher unter der Bezeichnung Acridingelb in den Handel kommt, steht hinsichtlich seiner Farbstärke in einem ähnlichen Verhältniss zum Benzoflavin wie das Bernsteinsäurerhodamin zum gew. Rhodamin.

No. 49850. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Flaveosin.

Vom 11. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 20. Juni 1889. — Ertheilt d. 23. October 1889.

Ein in die Klasse der Phtaleïne und der Acridine gehöriger Farbstoff, welcher Flaveosin genannt werden soll, wird in folgender Weise erhalten:

I. Darstellung von Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn.

Die Acetylverbindung des m-Amidodiäthylanilins:

$$C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2 & (1)\\ NH(C_2H_3O) & (3)\end{cases}$$

vereinigt sich unter geeigneten Bedingungen mit Phtalsäureanhydrid zu dem schön krystallisirenden:

$$\begin{array}{l} C_6H_3\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\ NH.C_2H_3O\end{cases}\\ C-C_6H_3\begin{cases}NH.C_2H_3O\\ N(C_2H_5)_2\end{cases}\\ C_6H_4.CO.O \end{array}$$

(Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn).

Zu seiner Darstellung verfährt man am besten wie folgt:

Ein Gemenge von 1 Molecül Phtalsäureanhydrid, 2 Molecülen Acetyl-m-amidodiäthylanilin, 1 Molecül Essigsäureanhydrid oder ein Gemenge von 1 Molecül Phtalsäureanhydrid, 3 Molecülen Essigsäureanhydrid, 2 Molecülen m-Amidodiäthylanilin wird 2 bis 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Hierauf wird die gebildete Essigsäure abdestillirt und der harzige Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn $C_{32}H_{38}N_4O_4$ in Form farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 248°, welche sich bei längerem Liegen an der Luft röthlich färben. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn verseift, das entstehende

Diamidodiäthylanilinphtaleïn geht jedoch hierbei zum grössten Theil unter Ammoniakabspaltung in den Acridinphtaleïnfarbstoff, das „Flaveosin", über.

II. Darstellung des Farbstoffes Flaveosin.

Das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht farblos auf; erwärmt man diese Lösung auf 150—180°, so beginnt sie plötzlich prachtvoll blaugrün zu fluoresciren und färbt sich grüngelb. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser, so erhält man eine rothe Lösung, welche bei weiterem Verdünnen rothgelb wird und grüngelbe Fluorescenz zeigt. Diese Lösung enthält neben dem neuen Farbstoff noch Ammoniak und Essigsäure.

Auch in concentrirter Salzsäure löst sich das Phtaleïn farblos auf; erhitzt man diese Lösung zum Kochen, so färbt sie sich rasch roth und zeigt beim Verdünnen mit Wasser denselben Farbübergang wie die schwefelsaure Lösung. Auch hier hat die Farbstoffbildung unter Ammoniakabspaltung stattgefunden.

Aber auch schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren erfolgt Farbstoffbildung unter Ammoniakabspaltung.

Zur Darstellung des Farbstoffes verfährt man wie folgt:

1 Theil Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn wird in 15—20 Theilen 20 proc. Salzsäure gelöst und die Lösung so lange gekocht, als die rasch auftretende Rothfärbung an Intensität noch zunimmt. Man lässt nun erkalten und scheidet den Farbstoff mittelst Chlornatriums, mit oder ohne Chlorzink, ab.

Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden, braungelben Nadeln, das Sulfat in cantharidenglänzenden Prismen. Die aus den Salzen mittelst Soda gefällte Basis stellt goldgelbe, glänzende Blättchen dar.

Das Flaveosin färbt Seide im schwach sauren Bade goldgelb mit prachtvoller grüngelber Fluorescenz: Wolle und tannirte Baumwolle färbt es rothgelb. Die Färbungen sind ebenso wasch- und lichtecht wie die des Rhodamins.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïns $C_{32}H_{38}N_4O_4$ durch Condensation von:
   a) 1 Molecül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molecülen Acetyl-m-amidodiäthylanilin mittelst 1 Molecül Essigsäureanhydrids;
   b) 1 Molecül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molecülen m-Amidodiäthylanilin mittelst 3 Molecülen Essigsäureanhydrids.
2. Ueberführung des Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïns bezw. des Diamidodiäthylanilinphtaleïns in einen gelben Farbstoff, genannt „Flaveosin", durch die Einwirkung Ammoniak entziehender Mittel.

Nähere Angaben über die technische Verwerthbarkeit liegen bisher nicht vor.

No. 46654. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus.

Vom 19. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 11. October 1888. — Ertheilt d. 30. Januar 1889.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau entstehen eigenthümliche, bisher unbekannt gebliebene Derivate desselben, von denen zunächst die folgenden ein technisches Interesse beanspruchen:

I. Alizarinblauschwefelsäure.

Mit diesem Namen wird ein durch gemässigte Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure entstehendes Product bezeichnet, welches sich durch seine Zusammen-

setzung und sein Verhalten als ein Schwefelsäureester des Alizarinblaus kennzeichnet. Relativ beständig gegen Alkalien wird dieser Körper äusserst leicht durch Säuren in Alizarinblau und Schwefelsäure gespalten. Auf dieser Eigenschaft beruht seine technische Verwerthbarkeit, welche insoweit derjenigen der Sulfitverbindungen des Alizarinblaus (Patent No. 17695 und 22008) ähnlich ist, als sich in beiden Fällen die Regeneration des Alizarinblaus aus seiner löslichen Verbindung mit der Bildung seiner Metalllacke in den Färbe- oder Druckprocessen vereinigen lässt.

Zur Darstellung der Alizarinblauschwefelsäure kann man sich der wasserfreien Schwefelsäure in ihren verschiedenen bekannten Anwendungsformen bedienen, z. B. als freies Anhydrid oder rauchende Schwefelsäure. Wesentlich ist es, dass die Einwirkung bei niederer Temperatur verläuft.

Zweckmässig verfährt man wie folgt:

10 kg trockenes und möglichst fein gepulvertes Alizarinblau werden in 20 kg rauchende Schwefelsäure von ungefähr 23 % freiem Anhydrid unter beständigem Umrühren während 4—6 Stunden eingetragen. Darauf wird unter Luftabschluss zur Vervollständigung der Auflösung 4—5 Stunden lang auf 50° C. erwärmt und dann weitere 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend durchgerührt.

Zur Abscheidung der so entstandenen Alizarinblauschwefelsäure wird das Reactionsproduct vorsichtig in Eiswasser eingetragen und der Niederschlag unter Vermeidung von Temperaturerhöhung schnell abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und gepresst. Da derselbe leicht veränderlich ist, so führt man ihn zweckmässig in die Handelsform eines beständigen wasserlöslichen Alkalisalzes über, indem man z. B. verdünnte Natronlauge bis zur völligen Umwandlung in das violettblaue, dem Indigotin äusserst ähnlich sehende Natronsalz zusetzt und dann die Mischung eintrocknet.

Die Alizarinblauschwefelsäure bildet saure und neutrale wasserlösliche Alkalisalze; die ersteren sind gelb bis braun, die letzteren violett bis blau gefärbt.

Die violette, wässerige Auflösung des neutralen Kali- oder Natronsalzes nimmt bei starker Verdünnung die gelbe Farbe des sauren Salzes durch Dissociation an. Sofort erfolgt dieser Farbenumschlag beim Einleiten von Kohlensäure oder vorsichtigen Zusatz einer stärkeren Säure. Wird zu dieser gelb gewordenen Lösung eine weitere Menge einer Mineral- oder organischen Säure gesetzt, so scheidet sich die Alizarinblauschwefelsäure in alizarinähnlichen gelben Flocken ab, die schnell krystallinisch werden. Wird die Abscheidung in der Wärme vorgenommen, so tritt, wie vorerwähnt, der schnelle Zerfall der Alizarinblauschwefelsäure in ihre Componenten ein. Besonders schön gestaltet sich dieser Versuch bei Anwendung von Essigsäure. Aus der farblos gewordenen Flüssigkeit scheidet sich das Alizarinblau in glitzernden Krystallnädelchen ab, eine Erscheinung, welche an die Bildung des künstlichen Indigos erinnert.

Wendet man eine starke Mineralsäure, z. B. Salzsäure, in genügendem Ueberschusse an, so entstehen die bekannten rothen Lösungen der entsprechenden Salze des Alizarinblaus.

Mit den alkalischen Erden und Schwermetallen bildet die Alizarinblauschwefelsäure schwer- oder unlösliche Lacke von violetter oder blauer Färbung. Die Lösungen der Alkalisalze werden sowohl durch kaustische Alkalien als auch durch Salzlösungen (Kochsalz, Soda u. s. w.) gefällt.

Durch Zinkstaub und Kalilauge entsteht eine gelbe Reductionsküpe, die an der Luft wieder die ursprüngliche violette Farbe annimmt.

Wie bereits erwähnt, lässt sich die Alizarinblauschwefelsäure in ähnlicher Weise wie die Sulfitverbindungen des Alizarinblaus verwenden. Wegen der freiwerdenden Schwefelsäure ist sie jedoch besser zum Färben der Wolle als zum Druck der Baumwolle geeignet.

II. Alizarinblausulfosäure.

Ein beständiges Schwefelsäurederivat von der Zusammensetzung einer Monosulfosäure des Alizarinblaus entsteht, wenn man die Einwirkung einer rauchenden Schwefelsäure von mässiger Concentration durch Erhitzen über 100° steigert. Temperatur und Zeitdauer der Operation richten sich nach der relativen Menge und dem Anhydridgehalt der Säure. So erfolgt z. B. die Sulfonirung bereits bei 100—130° C., wenn man ungefähr 5 Theile einer rauchenden Schwefelsäure

von 23 % Anhydridgehalt anwendet; bei schwächeren Säuren muss man bis 170° und darüber erhitzen.

Zweckmässig verfährt man wie folgt:

10 kg getrocknetes und fein gepulvertes Alizarinblau werden in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 23 % freiem Anhydrid nach und nach unter gutem Umrühren eingetragen und dann 6—8 Stunden auf 120 bis 130° C. erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und ausgewaschene Probe sich klar in kochendem Wasser und mit lebhaft grüner Farbe in überschüssiger Kalilauge löst.

Man trägt dann das Reactionsproduct in Wasser ein, kocht auf, lässt bis auf ungefähr 40° erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, presst und trocknet.

In völlig reinem krystallisirten Zustande erhält man die Alizarinblausulfosäure, wenn man das wie vorstehend dargestellte Product durch Digeriren mit Alkalibisulfiten in der für das Alizarinblau beschriebenen Weise (Patentschrift No. 17695, 23008) in eine krystallisirte, leicht in Wasser lösliche Bisulfitverbindung überführt und diese dann mit einer Mineralsäure zerlegt.

Die freie Alizarinblausulfosäure ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in viel siedendem Wasser dagegen mit charakteristisch blaugrüner Farbe auf. Ihre Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser; die blauen Lösungen ändern ihre Farbe weder beim Kochen, noch beim Verdünnen, noch auf Zusatz von Natriumbicarbonat, nehmen indessen durch überschüssig zugesetztes Natron- oder Kalihydrat eine lebhaft grüne Färbung an. Durch Kochsalz entsteht eine grünblaue Fällung des Alkalisalzes, lösliche Kalk- und Barytsalze erzeugen grünblaue Niederschläge.

Auf Zusatz von Salzsäure zu ihren alkalischen Lösungen scheidet sich die Alizarinblausulfosäure als purpurrother krystallinischer Niederschlag ab, der sich in überschüssiger Salzsäure mit rother Farbe, ähnlich wie Alizarinblau, löst und auch beim Kochen nicht verändert wird. Zinkstaub und Ammoniak oder Kalihydrat erzeugen eine rothe Reductionsküpe, welche an der Luft wieder ihre ursprüngliche Farbe annimmt.

Alizarinblausulfosäure lässt sich in derselben Weise wie Alizarinblau zum Drucken und Färben verwenden. Auf chromgebeizter Wolle fallen die Nüancen etwas grünstichiger aus als die des Alizarinblaus.

In gleicher Weise gestatten die vorerwähnten Bisulfitverbindungen der Alizarinblausulfosäure eine den entsprechenden Verbindungen des Alizarinblaus analoge Anwendung.

III. Zwischenproduct.

Ein von der Alizarinblauschwefelsäure wesentlich verschiedenes Derivat erhält man durch äusserst energische Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Alizarinblau. Während zur Darstellung der Alizarinblauschwefelsäure, wie vorstehend gezeigt, ein die theoretische Menge (1 Molecül) nur wenig übersteigendes Anhydridquantum ausreichend und erforderlich war und dieses, am zweckmässigsten in Form einer niedrig procentigen rauchenden Schwefelsäure zur Verwendung gelangte, vollzieht sich die glatte Bildung des in Rede stehenden Derivats erst bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Schwefelsäureanhydrid (10 und mehr Molecüle) und am vortheilhaftesten, wenn dieses Agens in der Form einer hochprocentigen rauchenden Schwefelsäure zur Einwirkung gebracht wird.

Wesentlich ist auch in diesem Falle das Einhalten einer niederen Temperatur.

Das so entstehende Derivat unterscheidet sich ausser durch seine Bildungsweise zunächst dadurch wesentlich von Alizarinblauschwefelsäure, dass es nicht wie diese in Alizarinblau zurückverwandelt werden kann, sondern — durch einen kaum minder glatt verlaufenden Zerfall — in einen blaugrünen Farbstoff, das weiter unten beschriebene Alizarinblaugrün, übergeht. Letzteres ist dann, wie gezeigt werden wird, einer weiteren Umwandlung in Alizaringrün fähig. Dieser Zerfall des Schwefelsäurederivats vollzieht sich ferner nicht nur durch Säuren, wie bei der Alizarinblauschwefelsäure, sondern auch in alkalischer Lösung.

Zur Darstellung dieses äusserst unbeständigen Derivats, welches wegen seiner sofortigen Weiterverarbeitung auf Alizarinblaugrün bezw. Alizaringrün im Vorstehenden kurz als „Zwischenproduct“ bezeichnet wurde, verfährt man z. B. folgendermassen:

10 kg völlig trockenes und fein gepulvertes Alizarinblau werden unter Vermei-

dung von Temperaturerhöhung vorsichtig binnen 8 Stunden in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70 % Anhydrid eingetragen.

Zur Vervollständigung der Reaction rührt man die Lösung dann noch weitere 5 Stunden bei ca. 50° C.

Das so entstandene Product lässt sich nur äusserst schwer in unzersetztem Zustande abscheiden, am besten, wenn man die Säuremischung oder „Schmelze“ möglichst schnell mit stark abgekühltem Schwefelsäuremonohydrat verdünnt und in dieser Form oder auch ohne vorherige Verdünnung auf Eisstücke tropfen lässt. Es entsteht dann ein braungelber Niederschlag und eine gelbe oder gelbbraune Lösung, aus der sich noch weitere Mengen des Derivats nach und nach als braungelbes krystallinisches Pulver abscheiden. Dasselbe ist in Wasser, Säuren und Alkalien löslich. Die sauren Lösungen sind, so lange keine Zersetzung eingetreten war, gelb, nehmen aber beim Stehen und schnell beim Erwärmen eine rothe, durch die Bildung von Alizarinblaugrün bedingte Färbung an. Die alkalischen Lösungen sind missfarbig und wenig intensiv gefärbt. Beim längeren Stehen oder kurzen Erwärmen geht die Farbe der Lösungen in den kohlensauren Alkalien allmälig durch Violett in Blau, in überschüssigem Kali- oder Natronhydrat in Grün, d. h. in die entsprechenden Färbungen der Alizarinblaugrünlösungen über.

IV. Alizarinblaugrün.

Wie bereits erwähnt, entsteht dieser Farbstoff aus dem vorhergehenden Zwischenproducte äusserst leicht bei dessen Zersetzung durch Alkalien oder durch Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, schweflige Säure u. s. w.). Der Zerfall tritt selbst in verdünnten Lösungen ein.

Für die Darstellung des Alizarinblaugrüns unterlässt man aber zweckmässig die vorhergängige Abscheidung des „Zwischenproductes“ aus der wie unter III. erhaltenen Säuremischung oder „Schmelze“ und verdünnt diese direct mit ungefähr der doppelten Menge von concentrirter Schwefelsäure (66° B.). Nach kurzer Zeit kündigt sich dann die eintretende Bildung des Farbstoffes durch die von Braungrün in ein reines Rothviolett allmälig übergehende Färbung der schwefelsauren Lösung an. Schneller erfolgt die Umsetzung bei mässigem Erwärmen auf ca. 50 bis 60° C. Die Umwandlung ist beendigt, wenn eine mit Wasser gefällte Probe sich in Sodalösung mit blauer, in überschüssiger Kalilauge mit lebhaft grüner Farbe löst.

Man trägt dann die schwefelsaure Lösung in Wasser ein, filtrirt den braunrothen Niederschlag des Farbstoffes ab und wäscht denselben säurefrei.

Eine vollständige Reinigung lässt sich auch in diesem Falle, wie bei der oben beschriebenen Alizarinblausulfosäure, durch Ueberführung des Farbstoffes in eine lösliche Alkalisulfitverbindung und Zersetzen der filtrirten Lösung durch Schwefel- oder Salzsäure erreichen. Das Alizarinblaugrün scheidet sich dann in glänzenden nadelförmigen Krystallen ab.

In kochendem Wasser ist der Farbstoff mit schwärzlich-violetter Farbe löslich, die bei starkem Verdünnen in Blaugrün umschlägt. Concentrirte Schwefelsäure bildet eine fuchsinrothe, rauchende Schwefelsäure (23 % Anhydrid) eine blaugrüne Lösung. Wie bereits erwähnt, ist die Lösung in kohlensauren Alkalien blau, in überschüssigem Kali- oder Natronhydrat grün. Auch bei grossem Ueberschuss dieser kaustischen Alkalien tritt keine Fällung ein.

Von der Alizarinblausulfosäure unterscheidet sich das Alizarinblaugrün wesentlich durch den erheblich grüneren Farbenton seiner in gleicher Weise auf der Faser erzeugten Lacke. Insbesondere zeichnen sich die Chrom-, Nickel- und Zinklacke durch ihre zum Theil lebhaft blaugrüne Färbung aus.

Für den Baumwolldruck empfiehlt sich die Anwendung des Alizarinblaugrüns in der Form seiner Sulfitverbindungen und namentlich in der Form seiner krystallisirten Natriumbisulfitverbindung, welche ähnlich wie die des Alizarinblaus nach dem Verfahren der Patentschrift No. 17695 durch Auflösen des Farbstoffes in Natriumbisulfit und Abscheidung durch Kochsalz erhalten werden kann.

V. Alizaringrün.

Das Alizarinblaugrün ist — wie bereits kurz angedeutet — einer weiteren Umwandlung in Alizaringrün fähig. Das hierzu dienliche Agens ist das Schwefelsäuremono-

hydrat. Die Einwirkung desselben vollzieht sich beim Erhitzen über 100° und giebt sich durch den allmählich fortschreitenden Farbenwechsel der schwefelsauren Lösung von Roth in Violett zu erkennen.

Man erhält in dieser Weise das Alizaringrün z. B. durch Erhitzen von 1 Gewichtstheil Alizarinblaugrün mit 10 Gewichtstheilen Schwefelsäuremonohydrat auf 120 bis 130° C. während 6—8 Stunden und Abscheiden mit Wasser.

Zweckmässig vereinigt man indessen die Darstellung des „Zwischenproductes" (III.) mit dessen Umsetzung in Alizarinblaugrün (IV.) und der darauf folgenden Ueberführung des letzteren in Alizaringrün zu einer zusammenhängenden Operation, indem man z. B. zuerst Alizarinblau, wie vorstehend unter III. beschrieben, mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure behandelt, dann die so erhaltene „Schmelze" mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. vermischt und nun langsam auf 120 bis 125° C. erhitzt. Nach achtstündigem Erwärmen wird dann in Wasser eingetragen, aufgekocht und nach dem Abkühlen bis auf 50° C. filtrirt, gewaschen und gepresst.

Der so erhaltene Farbstoff bildet blaugraue, feine Krystallnadeln, ist in kaltem Wasser unlöslich und löst sich schwer in kochendem Wasser und alkalischen Flüssigkeiten. Alkalicarbonate erzeugen blaue, kaustische Alkalien grüne, im Ueberschuss des Alkalihydrats völlig unlösliche Alkaliverbindungen. Hierdurch unterscheidet sich das Alizaringrün scharf von der Alizarinblausulfosäure und dem Alizarinblaugrün und ähnelt dem Alizarinblau. Mit letzterem theilt es auch die wesentlichen Färbeeigenschaften und Lackbildungen, nur mit dem äusserst erheblichen Unterschiede, dass — wie bereits sein Name besagt — die Färbungen, insbesondere auf chromgebeizter Wolle, eine entschieden grüne Nüance besitzen. Diese Färbungen sind äusserst beständiger Natur.

Durch Behandeln mit schwefligsauren Alkalien entstehen aus dem Alizaringrün leicht lösliche, wie die des Alizarinblaus verwendbare Verbindungen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Alizarinblauschwefelsäure, darin bestehend, dass Alizarinblau mit 1—2 Molecülen Schwefelsäureanhydrid, vorzugsweise in der Form einer niedrig procentigen (Nordhäuser) rauchenden Schwefelsäure, bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zum Löslichwerden in Alkalien behandelt und dann in die Handelsform eines beständigen Alkalisalzes übergeführt wird.
2. Verfahren zur Darstellung von Alizarinblausulfosäure, darin bestehend, dass Alizarinblau mit niedrig procentiger (Nordhäuser) rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen zwischen 100 und 200° C. bis zum Löslichwerden in kochendem Wasser erhitzt wird.
3. Verfahren zur Darstellung eines für die Umwandlung von Alizarinblau in Alizarinblaugrün (Patentanspruch 4.) bezw. in Alizaringrün (Patentanspruch 6.) geeigneten Zwischenproductes, darin bestehend, dass Alizarinblau mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäureanhydrid (10 und mehr Molecüle), vorzugsweise in der Form einer hochprocentigen rauchenden Schwefelsäure, bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zum Löslichwerden in kaltem Wasser, Säuren und Alkalien behandelt wird.
4. Darstellung von Alizarinblaugrün, darin bestehend, dass das nach dem Verfahren des Patentanspruches 3. erzeugte Zwischenproduct entweder nach seiner durch Eintragen in Wasser erfolgten Abscheidung durch Erwärmen oder längeres Stehenlassen seiner sauren bezw. alkalischen Lösungen bis zum Eintritt einer rein grünen Farbe beim Uebersättigen mit Kalilauge umgesetzt wird oder vorzugsweise, indem man ohne vorhergängige Abscheidung des genannten Zwischenproductes dessen Umwandlung in Alizarinblaugrün durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und gelindes Erwärmen bezw. Stehenlassen der schwefelsauren Lösung herbeiführt.
5. Verfahren zur Darstellung einer wasserlöslichen Verbindung des Alizarinblaugrüns mit schwefligsauren Alkalien, bestehend in dem Ersatz des Alizarinblaus durch Alizarinblaugrün in dem durch Patent 17695 geschützten Verfahren.

6. Verfahren zur Darstellung von Alizaringrün, darin bestehend, dass Alizarinblaugrün (Patentanspruch 4.) mit concentrirter Schwefelsäure bezw. Schwefelsäuremonohydrat auf Temperaturen von 100—200° C. bis zum Unlöslichwerden in überschüssiger Kalilauge erhitzt wird, oder vorzugsweise, indem man die Darstellung des Zwischenproductes (Patentanspruch 3.) mit dessen Umwandlung in Alizarinblaugrün durch concentrirte Schwefelsäure (Patentanspruch 4.) und dessen wie vorstehend definirte Ueberführung in Alizaringrün zu einer zusammenhängenden Operation vereinigt.

A. P. 399480, 399481, 401633, 401635 (R. Bohn A. to Bad. Anilin- und Sodafabrik). E. P. 1888 No. 14353, 15121. Fr. P. 192582.

Im Handel Alizaringrün S und Alizarinindigblau S (en pâte), deren Nüance durch ihre Bezeichnung hinlänglich charakterisirt wird. Hinsichtlich ihrer Verwendung (zum Färben von gechromter Wolle und Baumwolle) sowie der Echtheit der erzielten Färbung stellen sich diese Farbstoffe dem Alizarinblau S an die Seite.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von C. Graebe sind Alizarinblaugrün, Alizaringrün und Alizarinindigblau Derivate von Tri- und Tetraoxyanthrachinolinchinonen, indem rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur (wie auch auf Alizarin) eine oxydirende Wirkung ausübt. Vergl. Ber. XXIII. 3739 sowie Gattermann, Chem. Ztg. 1891 S. 150.

No. 47252. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus.

Zusatz zu No. 46654.

Vom 20. October 1888 ab.

Ausgelegt d. 27. November 1888. — Ertheilt d. 20. März 1889.

I. Alizaringrünsulfosäure.

Wird das im Hauptpatent beschriebene Alizaringrün mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure, z. B. einer solchen von 8—10 % freiem Anhydrid, 4—5 Stunden auf 130° C. erhitzt, so geht dasselbe in eine Sulfosäure über, die im Gegensatz zum Alizaringrün in Wasser sehr leicht löslich ist.

Zweckmässig verfährt man wie folgt:

10 kg trockenes Alizaringrün werden langsam, unter stetigem Rühren, in 200 kg rauchende Schwefelsäure von 8—10 % freiem Anhydrid eingetragen und dann 4—5 Stunden oder so lange auf 130—135° C. erhitzt, bis eine Probe wasserlöslich geworden ist. Die Schmelze wird dann in Wasser gegossen, filtrirt und das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen.

Es ergiebt sich aus der im Hauptpatent beschriebenen Bildungsweise des Alizaringrüns aus Alizarinblau bezw. aus Alizarinblaugrün, dass man auch, von diesen Farbstoffen ausgehend, ohne vorherige Abscheidung des Alizaringrüns die Alizaringrünsulfosäure durch schliessliches Erhitzen mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure in der vorstehend beschriebenen Weise erhalten kann.

Die Alizaringrünsulfosäure bildet kleine metallglänzende Nadeln, die sich in Wasser mit schön blaugrüner Farbe auflösen. Auf Zusatz einer Mineralsäure färbt sich die Lösung roth.

Alkalicarbonate erzeugen blaue, kaustische Alkalien grüne, im Ueberschuss des Alkalihydrats völlig lösliche Alkaliverbindungen. Diese Sulfosäure hat mit dem im Hauptpatent beschriebenen Blaugrün grosse Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber von demselben in folgenden wesentlichen Punkten:

Ihre Löslichkeit in Wasser ist grösser als die des Alizarinblaugrüns. Während die Lösung des letzteren in Schwefelsäuremonohydrat violett ist, zeigt die der Alizaringrünsulfosäure eine schmutzig braune Farbe; rauchende Schwefelsäure von 23 % freiem Anhydrid erzeugt mit Alizarinblaugrün eine blaugrüne, mit Alizaringrünsulfosäure eine grasgrüne Lösung.

Auf chromgebeizter Wolle färbt die Alizaringrünsulfosäure ähnliche Töne wie das Alizaringrün.

Durch Behandeln mit schwefligsauren Alkalien entstehen aus der Alizaringrünsulfosäure leicht lösliche, wie die des Alizarinblaus verwendbare Sulfitverbindungen.

II. Alizarinindigblau.

Steigert man bei der im Hauptpatent beschriebenen Darstellung des Alizaringrüns schliesslich die Temperatur bis auf 210°, so bemerkt man, dass die für das Alizaringrün charakteristische violette Färbung der Schmelze in ein reines Indigoblau übergeht.

Das Reactionsproduct scheidet beim Eingiessen in Wasser einen Farbstoff aus, der vom Alizaringrün wesentlich verschieden ist.

Zweckmässig geht man indessen von dem fertig gebildeten Alizaringrün aus und verfährt wie folgt:

10 kg Alizaringrün werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und so lange auf 200—210° C. erhitzt, bis die Schmelze eine reinblaue Farbe angenommen hat, welcher Punkt in der Regel nach 5 Stunden erreicht wird. Die Schmelze wird darauf in Wasser eingetragen und der Niederschlag abfiltrirt. Das so erhaltene Alizarinindigblau bildet ein violettes metallglänzendes Pulver und ist, im Gegensatz zum Alizaringrün, in kochendem Wasser ganz unlöslich.

Alkalicarbonate und kaustische Alkalien erzeugen blaue, im Ueberschuss des Alkalihydrates völlig unlösliche Alkaliverbindungen. Während das Alizaringrün sich in Schwefelsäure von 66° B. mit rother und in kaltem Monohydrat mit schmutzig violetter Farbe auflöst, bildet das Alizarinindigblau mit beiden Lösungsmitteln prachtvoll indigblaue Lösungen.

Alizarinindigblau färbt chromgebeizte Wolle in indigoähnlichen Tönen.

Alizarinindigblau wird auch gebildet, wenn man 1 Theil Alizaringrünsulfosäure mit 20 Theilen Schwefelsäure von 66° B. 4—5 Stunden auf 200—210° C. erhitzt.

Mit schwefligsauren Alkalien bildet Alizarinindigblau ebenfalls leicht in Wasser lösliche Sulfitverbindungen, die vortheilhaft zum Färben und Drucken gebraucht werden können.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Alizaringrünsulfosäure, darin bestehend, dass das nach dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 6.) dargestellte Alizaringrün entweder im fertig gebildeten Zustande oder ohne vorhergängige Abscheidung aus seiner durch successive Behandlung von Alizarinblau mit Schwefelsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure bezw. durch Erhitzen von Alizarinblaugrün mit concentrirter Schwefelsäure entstandenen schwefelsauren Lösung mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure (vorzugsweise mit einer solchen von 8—10 % Anhydridgehalt) bis zum Löslichwerden in Wasser auf ungefähr 130° C. erhitzt wird.
2. Verfahren zur Darstellung von Alizarinindigblau, darin bestehend, dass das wie oben (Patentanspruch 1.) dargestellte Alizaringrün mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Eintritt einer rein indigoblauen Farbe auf 200—210° C. erhitzt wird.
3. Verfahren zur Darstellung von Alizarinindigblau, darin bestehend, dass in dem Verfahren des vorstehenden Patentanspruches 2. das darin genannte Alizaringrün durch die im vorstehenden Patent-Anspruch 1. genannte Alizaringrünsulfosäure ersetzt wird.
4. Verfahren zur Ueberführung von Alizaringrünsulfosäure (Patentanspruch 1.) bezw. von Alizarinindigblau (Patentanspruch 2.) in wasserlösliche Sulfitverbindungen, darin bestehend, dass die genannten Derivate des Alizarinblaus an Stelle des letzteren nach dem durch Patent No. 17695 geschützten Verfahren mit den Bisulfiten von Kali, Natron oder Ammoniak behandelt werden.

Vergl. D. R. P. 46654.

No. 54390. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Ueberführung von Alizarinblau in eine lösliche Verbindung.*)

Zweiter Zusatz zu D. R. P. 17695.

Vom 30. April 1890.

Ausgelegt d. 2. Juni 1890. — Ertheilt d. 15. October 1890.

Es wurde gefunden, dass die Ueberführung von Alizarinblau in wasserlösliche Verbindungen auch durch Vermittlung von neutralen oder sauren Sulfiten organischer Basen, sowie von schwefliger Säure selbst erfolgen kann. Bei der Behandlung mit Anilinsulfit entstehen z. B. zunächst Doppelverbindungen wie Alizarinblau-Anilinsulfit, welche sich dann mit Alkalisalzen umsetzen unter Bildung von Alizarinblau S. Hierzu eignen sich besonders diejenigen Basen, welche im Stande sind, in Wasser leicht lösliche Sulfite zu bilden, wie Anilin und seine Homologen, alkylirte Aniline, ferner Pyridin und Chinolin.

Lässt man andererseits auf Alizarinblau schweflige Säure einwirken, so entsteht zunächst Anilinblausulfit, welches dann durch Natriumacetat oder andere geeignete Salze, auch durch vorsichtigen Zusatz von Alkali in Alizarinblau S übergeht.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Verbindungen des Alizarinblaus mit sauren schwefligsauren Alkalien, darin bestehend, dass man im Verfahren des D. R. P. 17 695 an Stelle von sauren schwefligsauren Alkalien Sulfite organischer Basen, z. B. von Anilin, Homologen desselben, alkylirten Anilinen, ferner Pyridin und Chinolin verwendet und die zunächst entstehenden Doppelverbindungen mit Alkalien, z. B. Kochsalz behandelt.
2. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Verbindungen des Alizarinblaus mit sauren schwefligsauren Alkalien, darin bestehend, dass man im Verfahren des D. R. P. 17 695 an Stelle von sauren schwefligsauren Alkalien, schweflige Säure selbst auf Alizarinblau einwirken lässt und das zunächst entstandene Alizarinsulfit mit Natriumacetat oder ähnlichen Alkalisalzen behandelt, welche durch freie schweflige Säure in Sulfite übergeführt werden.

Das Verfahren ist praktisch werthlos, das Patent nur zur Verhütung von Umgehungen genommen.

No. 50164. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus der Anthrachinon-α-disulfosäure.

Vom 21. October 1888 ab.

Ausgegeben d. 29. April 1889. — Ertheilt d. 13. November 1889.

Bei der Darstellung von Flavo- und Anthrapurpurin durch Verschmelzen von Anthrachinon-α-bezw.-β-disulfosäure mit Aetznatron bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff abgebenden Körper bilden sich bekanntlich Zwischenproducte, welche sich in Alkalien mit intensiver blauer Farbe lösen.

Bereits Graebe & Liebermann (Ann. 160, S. 139), welche das Gemenge der α- und β-Disulfosäure des Anthrachinon als ein einheitliches Product betrachten, beobachteten bei obigem Process ein Zwischenproduct, welches sie als Monooxyanthrachinonmonosulfosäure ansahen.

*) Im Auszuge mitgetheilt.

Perger (Inaugural-Dissertation, Leipzig 1878, S.46 und Wagner, Jahresbericht 1878, S. 1105), welcher sich eingehender mit dem Process der Verschmelzung der Anthrachinondisulfosäuren befasste, auch die Trennung des von Graebe und Liebermann als einheitliches Product angenommenen Gemenges der Disulfosäuren in α- und β-Derivate kannte, sprach auf Grund seiner Untersuchungen die Vermuthung aus, dass die beim Schmelzprocess entstehenden Zwischenproducte wohl als Dioxyanthrachinonmonosulfosäuren angesehen werden müssten.

Neue Versuche haben ergeben, dass in der That die Anschauungen von Perger richtig sind, und dass die erwähnten Zwischenproducte Alizarinmonosulfosäuren vorstellen. Dieselben färben gebeizte Wolle sehr kräftig an und unterscheiden sich in ihren Tönen wesentlich von denjenigen, welche mit der durch Sulfiren von Alizarin erhaltenen Alizarinmonosulfosäure erzielt werden.

Die sich von der Anthrachinon-α-disulfosäure ableitende Alizarinmonosulfosäure lässt sich sehr leicht erhalten, wenn man eine Flavopurpurinschmelze mit Säuren zersetzt und heiss filtrirt.

Aus dem Filtrat erhält man nach dem Erkalten durch Aussalzen das saure Natronsalz der Sulfosäure, vermengt mit 10 bis 12 Proc. Flavopurpurin.

Die Verunreinigungen der Säure mit Flavopurpurin rühren von der allen Anthrachinonsulfosäuren zukommenden Eigenschaft her, in wässeriger, neutraler oder saurer Lösung Alizarine bezw. Purpurine in beträchtlichen Mengen in Lösung zu halten.

Zur weiteren Reinigung der Alizarinmonosulfosäure schüttelt man entweder die wässerige Lösung derselben mit Aether aus oder extrahirt das trockene Gemenge der Sulfosäure und des Flavopurpurins mit Alkohol.

Die so erhaltene Sulfosäure lässt sich mit Leichtigkeit in ein Mononitroproduct überführen, wenn man sie in schwefelsaurer Lösung mit der theoretischen Menge Salpetersäure oder eines salpetersauren Salzes behandelt.

Darstellung von Mononitroalizarin-α-monosulfosäure.

10 Theile trockene Alizarinmonosulfosäure werden in 30 Theilen 66er Schwefelsäure bei 20 bis 30° aufgelöst und zu der tiefroth gefärbten Lösung allmälig 2,4 Theile Salpetersäure von 48° B. in 10 Theilen 66er Schwefelsäure gelöst, hinzugegeben. Nach kurzem Stehen wird das gelbroth gefärbte Gemisch in Wasser gegossen und durch Aussalzen die gelbroth gefärbte Nitroverbindung ausgefällt.

Zur Reinigung wird dieselbe in heissem Wasser aufgelöst und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wobei die gelbbraune Färbung der Lösung in Fuchsinroth übergeht. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Salz der Verbindung als ein dunkel gefärbter, fein krystallinischer Niederschlag ab.

Darstellung der Monoamidoalizarin-α-monosulfosäure.

10 Theile Nitroalizarin-α-monosulfosäure werden in 50 Theilen Wasser gelöst, mit 50 Theilen rauchender Salzsäure versetzt und in die Lösung unter Erwärmen allmälig 20 Theile krystallisirtes Zinnchlorür eingetragen.

Die Reduction ist beendet, wenn sich eine herausgenommene Probe in Alkalien mit rein blauer Farbe löst.

Die so erhaltene Amidosulfosäure fällt aus den alkalischen Lösungen auf Zusatz von Säuren als braungelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher in Wasser schwer, in verdünnten Säuren fast ganz unlöslich ist.

Die beschriebenen Mononitro- und Monoamidoverbindungen der Alizarin-α-monosulfosäure eignen sich in vorzüglicher Weise bei Anwendung der Skraup'schen Synthese zur Darstellung einer Alizarinblaumonosulfosäure, welche die charakteristische Eigenschaft besitzt, Baumwolle auch ohne Anwendung von Bisulfit zu drucken.

Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus Nitroalizarin-α-monosulfosäure und Amidoalizarinmonosulfosäure.

20 Theile der oben beschriebenen Amidosulfosäure werden mit 10 Theilen der Nitroverbindung vermengt und die Mischung in 30 Theile Glycerin und 150 Theile 66er Schwefelsäure eingetragen. Die Schmelze wird auf 120—130° C. erwärmt, und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis sich eine

herausgenommene Probe in Alkalien mit rein grüner Farbe löst.

Die Schmelze wird in Wasser gegossen, der sich abscheidende rothe Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und durch Ueberführung in das Natronsalz gereinigt.

Die Nitroalizarin-α-monosulfosäure kann in diesem Beispiel durch eine äquivalente Menge irgend eines anderen Nitrokörpers, als Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitrophenol, Nitronaphtalin etc. bei Erzielung desselben technischen Effectes ersetzt werden.

Die so erhaltene Alizarinblaumonosulfosäure bildet einen blaurothen, schillernden, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

In Alkalien löst sich die Säure mit gelbgrüner Farbe auf und es scheidet sich bei grossem Ueberschuss von Alkali das neutrale Natronsalz als tiefblauer Niederschlag ab. Dieses Natronsalz ist jedoch bedeutend leichter löslich als dasjenige des Alizarinblaus selbst.

Die Alizarinblausulfosäure druckt, wie bereits erwähnt, Baumwolle auch ohne Verwendung von Bisulfit; die mit Chrombeizen erzielten Töne sind grünstichiger als die mit Alizarinblau erzielten.

Die Alizarinblausulfosäure lässt sich übrigens durch Behandlung mit Bisulfit in eine leicht lösliche Bisulfitverbindung überführen.

Darstellung der Bisulfitverbindung der Alizarinblausulfosäure.

10 Theile 20 proc. Alizarinblausulfosäurepasta werden mit 10 Theilen Wasser und 6 Theilen Natriumbisulfit von 30° B. vermengt und die Mischung bei einer Temperatur, welche 50° nicht übersteigt, bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und die Bisulfitverbindung durch Kochsalz als brauner Niederschlag ausgefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alizarinblau-α-monosulfosäure, darin bestehend, dass man ein Gemenge der in der Beschreibung charakterisirten Monoamidoalizarin-α-monosulfosäure mit der gleichfalls dort beschriebenen Nitroalizarinmonosulfosäure oder einem anderen Nitrokörper, als Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitrophenol, Nitronaphtalin, mit Glycerin und Schwefelsäure bei 100—150° erhitzt.

E. P. 1888 No. 15260.

No. 50708. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus der Anthrachinon-β-disulfosäure.

Zusatz zu No. 50164 vom 21. October 1888.

Vom 11. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 22. Juli 1889. — Ertheilt d. 1. Januar 1890.

In der Patentschrift No. 50164 ist gezeigt worden, dass das bei der Verschmelzung von Anthrachinon-α-disulfosäure zu Flavopurpurin entstehende Zwischenproduct, welches als Dioxyanthrachinonmonosulfosäure angesehen werden muss, sich in eine Nitroverbindung und unter Benutzung der daraus zu erhaltenden Amidosulfosäure in eine Alizarinblaumonosulfosäure überführen lässt, welche die charakteristische Eigenschaft besitzt, Baumwolle auch ohne Anwendung von Bisulfit zu drucken.

Mit dem gleichen Effect lässt sich nun, wie gefunden wurde, an Stelle der im Hauptpatent verwendeten Anthrachinon-α-disulfosäure die entsprechende Anthrachinon-β-disulfosäure zur Darstellung einer Alizarinblaumonosulfosäure anwenden.

Die Darstellung der als Ausgangsmaterial für die neuen Verbindungen dienende Dioxyanthrachinon-β-monosulfosäure geschieht in derselben Weise wie im Hauptpatent für die Dioxyanthrachinon-α-monosulfosäure angegeben ist.

Darstellung der Nitroalizarin-β-monosulfosäure.

Die Darstellung dieser Verbindung kann nach demselben Verfahren erfolgen, wie sie im Hauptpatent für die Verbindung der α-Reihe beschrieben ist. Bedeutend glatter verläuft jedoch die Nitrirung sowohl in der α- als auch in der β-Reihe, wenn man salpetrige Säure, sei es als freie Säure oder in Form ihrer Salze, im letzteren Falle bei Gegenwart einer freien Säure, an Stelle der Salpetersäure und ihrer Salze zur Anwendung bringt.

50 Theile des sauren Natronsalzes der Alizarin-β-monosulfosäure werden unter gelindem Erwärmen in 100 Theilen Wasser gelöst, zu der Lösung 200 Theile Eisessig gegeben und in die auf 40° abgekühlte Mischung 25 Theile Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren eingetragen.

Die Nitrirung geht sofort vor sich und die Masse wird mit dem Fortschreiten derselben immer dicker, die Farbe immer dunkler; sie ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe in Wasser auf Zusatz von Natronlauge keine klare Lösung mehr giebt, sondern einen tief braunroth gefärbten Niederschlag, das neutrale Natronsalz der Nitrosulfosäure, liefert.

Das Nitrirungsgemisch wird zur Isolirung der Nitroverbindung in Wasser gegossen und ausgesalzen. Das so erhaltene Reactionsproduct kann entweder direct reducirt werden, oder man löst es zu seiner Reinigung in Wasser auf und scheidet durch Hinzufügen von überschüssiger Natronlauge das schwer lösliche neutrale Natronsalz der Mononitroalizarin-β-monosulfosäure ab.

Darstellung der Amidoalizarin-β-monosulfosäure.

20 Theile der auf obige Weise erhaltenen Nitroverbindung werden in 75 Theilen heissen Wassers gelöst und zu dieser Lösung 50 Theile rauchende Salzsäure gegeben.

Zu der warmen Flüssigkeit lässt man dann langsam eine Lösung von 40 Theilen krystallisirtem Zinnchlorür, gelöst in 40 Theilen Wasser und 40 Theilen Salzsäure, zufliessen.

In wenigen Minuten ist die Reaction beendet und man erkennt das Ende derselben daran, dass sich eine herausgenommene Probe des Reductionsgemisches in verdünnter Natronlauge mit rein blauer Farbe auflöst.

Man verdünnt darauf die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt die als rothgelben krystallinischen Niederschlag ausgeschiedene Monoamidoalizarin-β-monosulfosäure ab und wäscht mit Wasser nach.

Darstellung der Alizarinblau-β-monosulfosäure.

Die Amido- sowohl als auch die Nitroalizarin-β-sulfosäure lassen sich mit Leichtigkeit nach der Skraup'schen Synthese in derselben Weise, wie im Hauptpatent für die entsprechenden α-Verbindungen angegeben ist, in Alizarinblau -β-monosulfosäure überführen. 30 Theile Amidoalizarin-β-monosulfosäure und 17 Theile der oben beschriebenen Nitroverbindung werden in 250 Theilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst und zu dieser Lösung 37 Theile Glycerin gegeben.

Man wärmt vorsichtig an, erhöht die Temperatur bis auf 120 bis 130° und hält die Schmelze so lange bei derselben, bis sich eine herausgenommene Probe in Alkalien mit rein grüner Farbe auflöst. Das Reactionsproduct wird darauf in Wasser gegossen, abfiltrirt und ausgewaschen.

Zur weiteren Reinigung führt man dieselbe am besten in die weiter unten beschriebene Bisulfitverbindung über und zersetzt dieselbe mit einer Mineralsäure. Die so dargestellte Alizarinblau-β-monosulfosäure bildet einen violettbraunen, krystallinischen Niederschlag, der im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie Alizarinblau-α-monosulfosäure besitzt und sich allein dadurch charakteristisch von jener unterscheidet, dass sowohl die Lösung in Alkalien als auch die auf gebeizten Stoffen erzielten Nüancen rothstichiger sind als die der entsprechenden α-Verbindung, und so die Mitte zwischen Alizarinblau und Alizarinblau-α-monosulfosäure einhalten.

Durch Behandlung mit Bisulfit lässt sich, wie bereits erwähnt, die neue Säure in eine leicht lösliche Bisulfitverbindung überführen.

Darstellung der Bisulfitverbindung der Alizarinblau-β-sulfosäure.

10 Theile Alizarinblau-β-monosulfosäurepaste von 10% Trockengehalt werden mit 3 Theilen Natriumbisulfitlösung von 30° B.

auf 40° erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist.

Die so erhaltene dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wird entweder bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur eingetrocknet oder es wird durch Kochsalz die Bisulfitverbindung als dunkelbrauner krystallinischer Niederschlag ausgefällt, abfiltrirt und bei 35° getrocknet.

Ueber die Eigenschaften der zur Darstellung der im Haupt-Patent und hier beschriebenen Alizarinblaumonosulfosäure nöthigen Zwischenproducte der Nitro- und Amidoverbindungen sei hier noch folgendes erwähnt:

Die Verbindungen der β-Reihe sind bedeutend leichter löslich als die der α-Reihe, und besitzen die Lösungen der ersteren in Alkalien sowohl als auch die auf gebeizter Wolle erzielten Färbungen einen rötheren Ton als die der α-Reihe.

Die Nitrosulfosäuren färben in Tönen, welche zwischen denen des Nitroalizarins und der gewöhnlichen Alizarinsulfosäuren liegen.

Die Amidosulfosäuren färben namentlich mit Chrom gebeizte Wolle intensiv rothbraun und bedeutend kräftiger als Amidoalizarin.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle der im Haupt-Patent No. 50164 angewendeten Anthrachinon-α-disulfosäure die Anthrachinon-β-disulfosäure verwerthet wird.

No. 54624. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung schwarzer Farbstoffe aus Amidoflavopurpurin und Amidoanthrapurpurin.

Vom 11. April 1890 ab.

Aus dem Flavopurpurin kann durch Nitrirung und geeignete Behandlung des β-Nitroflavopurpurins mit Reductionsmitteln ein Amidoflavopurpurin $C_{14}H_7O_5 - NH_2$ erhalten werden, aus welchem durch Behandlung mit Glycerin, Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel die entsprechende Chinolinverbindung gewonnen wird.

Zur Darstellung von Amidoflavopurpurin oder Amidoanthrapurpurin erwärmt man ein in Wasser unlösliches Salz der Nitropurpurine, z. B. das Kalk- oder Barytsalz, mit einem alkalischen Reductionsmittel, wie Schwefelnatrium, Traubenzucker, Zinnchlorürlösungen. Sobald die rothe Farbe des Kalksalzes in die schwarze der Amidoverbindung übergegangen ist, filtrirt man ab, wäscht aus und fällt mit Salzsäure die freie Amidoverbindung aus.

Im getrockneten Zustande sind die Amidoverbindungen braunroth, sie geben mit conc. Salz- oder Schwefelsäure gelb gefärbte Salze, welche bei längerem Waschen mit Wasser in Base und Säure zerlegt werden.

Aus Amylalkohol, Carbolsäure, hochsiedendem Naphta krystallisiren die Amidopurpurine in mikroskopischen Kryställchen, welche über 300° schmelzen.

Zur Darstellung der Chinolinverbindung wird 1 Theil gepulvertes Amidoflavopurpurin in 7 Theilen Schwefelsäure (66°) gelöst und mit 0,5 Theilen Glycerin und 0,5 Theilen Nitrobenzol versetzt. Anstatt Nitrobenzol können andere aromatische Nitroverbindungen, wie Nitrotoluol, Nitrexylol u. s. w. verwendet werden.

Man erwärmt langsam auf 110° und behält diese Temperatur während 8 Stunden bei. Die Schmelze wird in kaltes Wasser gedrückt und das abgeschiedene schwefelsaure Salz durch Filtration und Waschen mit Wasser in die freie Base und Säure zerlegt.

Um aus diesem Rohproduct das Chinolin rein zu erhalten, benutzt man dessen Eigenschaft, mit Bisulfit eine in Wasser leicht lösliche Verbindung zu bilden. Aus der durch Filtration von den Unreinigkeiten befreiten Bisulfitlösung fällt das Chinolin durch Uebersättigen mit Salz- oder Schwefelsäure aus. Es wird abfiltrirt, ausgewaschen und kann entweder für sich als Farbstoff oder

durch Zugabe von Bisulfit als Lösung zum Färben von Wolle und Drucken von Baumwolle Verwendung finden.

Der neue Farbstoff unterscheidet sich schon durch sein Aeusseres vom Alizarinblau. Ersterer ist rothbraun bis schwarz (als Paste), letzteres blau. In Färbungen auf Wolle und im Druck auf Baumwolle liefert er je nach der Stärke graue bis schwarze Nüancen. Er löst sich viel leichter in Bisulfit als das Alizarinblau, und aus den nicht zu concentrirten Lösungen mit Bisulfit kann er auf Zugabe von Natronlauge nicht wie das Alizarinblau als schwer lösliches Natronsalz abgeschieden werden, weil der Farbstoff sich leicht in Natronlauge mit violettrother Farbe löst.

Mit Säuren bildet der Farbstoff Salze, die jedoch schwerer in Wasser löslich sind, wie die des Alizarinblaus. Sie werden ebenfalls durch längeres Waschen mit Wasser in Base und Säure zerlegt. In den für Anthrachinonderivate gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er schwierig zu lösen.

Aus seinen heissen Lösungen in Naphta, Alkohol, Amylalkohol, Acetessigäther, Carbolsäure fällt er in grünlich-schwarzen Flocken aus, die jedoch selbst bei starker Vergrösserung noch keine Krystallform erkennen lassen. Vorsichtig erhitzt schmilzt der Körper und sublimirt darauf in mikroskopisch kleinen, grünlich glänzenden Nadeln. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub erwärmt, liefert er wie das Alizarinblau eine Küpe. Mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub rasch im Rohr erhitzt, wird er in das von Graebe beschriebene Anthrachinolin übergeführt.

Genau wie aus dem β-Nitroflavopurpurin das β-Amidoflavopurpurin und daraus das Chinolin entsteht, wird aus dem β-Nitroanthrapurpurin das Amidoanthrapurpurin und dessen Chinolin dargestellt.

Das Anthrapurpurinchinolin ist dem beschriebenen Flavopurpurinchinolin in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich; nur liefert es beim Färben auf Wolle oder im Druck auf Baumwolle bläuliche Nüancen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Chinoline des Flavo- und Anthrapurpurins, darin bestehend, dass man Amidoflavopurpurin oder Amidoanthrapurpurin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol erwärmt.

No. 55009. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Dichinolylinderivaten.*)

Vom 24. März 1890.

Ausgelegt d. 26. Juni 1890. — Ertheilt d. 26. November 1890.

Das (Berl. Ber. 20, 1920) beschriebene m-Amidophenylparamethoxychinolin wurde nach dem Vorgange von Conrad (Berl. Ber. 20, 948) mit Acetessigester in der Kälte behandelt. Der so entstandene substituirte Acetessigester, für sich erhitzt, wird durch die hierbei bewirkte Condensation in ein Gemisch zweier isomerer Methoxy-Oxymethyldichinolyline übergeführt, die fast in gleichen Mengen entstehen und als α- und β-Methoxyloxymethyldichinolyline bezeichnet werden mögen.

Gleiche Theile m-Amidophenylparamethoxychinolin und Acetessigester werden zusammengebracht und bei 40° einige Tage stehen gelassen. Nach Trennung des dabei abgeschiedenen Wassers wird eine krystallinische Masse erhalten, die, von der braunen Mutterlauge abgesaugt und mit Alkohol gedeckt, fast weiss wird. Dieser Körper geht bei 200—240° unter Alkoholentwicklung in eine krystallinische Masse über, die, von anhängendem Syrup durch kalten Alkohol getrennt, ein Gemisch zweier isomerer Substanzen repräsentirt. Die beiden Verbindungen werden mit Hilfe ihrer schwefelsauren Salze getrennt.

Das schwerer lösliche schwefelsaure Salz

*) Im Auszuge mitgetheilt.

enthält eine bei 320° schmelzende Basis, welche ein Methoxy-oxymethyldichinolin zu sein scheint. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert diese Verbindung neben anderen Hydroproducten ein Tetrahydroproduct, welches von beigemischten amorphen Producten durch heissen Alkohol getrennt wird. Die krystallisirte, Betaverbindung genannte Basis bildet glänzende Täfelchen vom Schmelzpunkt 265°, sie löst sich leicht in heisser verdünnter Schwefelsäure und fällt beim Stehen in kleinen wetzsteinförmigen Krystallen aus, dieselbe hat einen intensiv bitteren Geschmack, wie das Chinin, ihre Salze sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Das leichter lösliche Salz von der Formel $C_{20}H_{16}N_2O_2$ enthält eine Basis, die in Täfelchen krystallisirt, deren Krystallwasser bei 130—140° entweicht. Auch diese Verbindung liefert bei der Reduction neben höher hydrirten Producten eine um die Wasserstoffatome reichere Basis, welche α-Verbindung heissen soll, und deren Krystalle unter Wasserabgabe und theilweiser Zersetzung bei 140° schmelzen.

Die Salze dieser Verbindung sind in Wasser leichter löslich als die der β-Basis. Ihr salzsaures Salz ist in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Die β-Verbindung zeigt die gleichen physiologischen Eigenschaften wie das Chinin in Bezug auf Wechselfieber, hat aber keine schädlichen Nebenwirkungen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung neuer Antipyretica, darin bestehend, dass man

a) Amidophenylchinolin resp. Amidophenylalkyloxychinolin und Acetessigester durch Erhitzen auf 200—250° mit oder ohne Anwendung von Condensationsmitteln in zwei isomere Oxymethyldichinolyline resp. Alkyloxymethyldichinolyline überführt und dann
b) die Verbindungen unter a) durch Reductionsmittel in die hydrirten Producte verwandelt.

No. 55119. Kl. 12. Dr. ALFRED EINHORN in AACHEN.

Verfahren zur Darstellung von p-Methoxydioxydihydrochinolin und der als Ausgangsproduct hierzu dienenden o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure.

Vom 19. Mai 1890.

Ausgelegt d. 28. August 1890. — Ertheilt d. 10. December 1890.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von p-Methoxydioxydihydrochinolin durch Reduction der o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure.
2. Zwecks Darstellung des nach 1. erhältlichen p-Methoxydioxydihydrochinolins das Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure;
   a) aus o-Nitro-m-Chlorzimmtsäure durch Anlagern von Halogensauerstoffsäuren und Ueberführen des Additionsproductes mit Ammoniak in das o-Nitro-m-chlorphenyllactamid, aus welchem sich zweckmässig durch Einwirkung von Mineralsäuren die o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäure gewinnen lässt, welche bei der Einwirkung von Kaliummethylat, z. B. in alkoholischer Lösung in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure übergeht;
   b) durch Oxydation des Condensationsproductes vom o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd und Acetaldehyd, des o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäurealdehyds, zu o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäure, die sich, wie unter 2a angegeben, in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure überführen lässt.
3. Aus der o-Nitro-m-chlorzimmtsäure durch Ueberführen mit Kaliummethylat in die o-Nitro-m-methoxyzimmtsäure, welche bei der Einwirkung von Ammoniak das

o-Nitro-m-methoxyphenyllactamid liefert, welches sich z. B. mit Mineralsäuren leicht in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure überführen lässt.

Vergl. A. Eichengrün und A. Einhorn, Ber. XXIII 1489. Nähere Angaben über die physiologische Wirkung des p-Methoxydioxydihydrochinolins sind noch nicht erschienen. Das Patent war bei Drucklegung des Manuscripts noch nicht veröffentlicht.

No. 51712. Kl. 12. Dr. CARL PAAL in ERLANGEN.

Uebertragen auf Kalle & Co.

Verfahren zur Darstellung von substituirten Dihydrochinazolinen.

Vom 23. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 25. November 1889. — Ertheilt d. 12. März 1890.

Mit dem Namen „Chinazolin" bezeichnet Weddige (Journ. für Ch. [N. F.] Bd. 36, S. 141) einen Körper von der Formel

$$C_6H_4\langle{}^{N=CH}_{CH=N.}$$

Chinazolinderivate, welche sich von einem Dihydrochinazolin

$$C_6H_4\langle{}^{N=CH}_{CH_2-NH}$$

ableiten, entstehen durch Reduction des o-Nitrobenzylformanilids, o-Nitrobenzylformotoluids u. s. w. Es bildet sich intermediär die Amidoverbindung, die unter spontaner Wasserabspaltung das entsprechende Chinazolinderivat liefert nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH_2-N\langle{}^{COH}_{C_6H_5}} + 3H_2O$$

$$= C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CH_2-N\langle{}^{COH}_{C_6H_5}} + 2H_2O$$

$$= C_6H_4\langle{}^{N=CH}_{CH_2-N-C_6H_5} + 3H_2O.$$

Diese Verbindungen sollen Verwendung finden zu therapeutischen Zwecken.

Zur Darstellung derselben verfährt man z. B. folgendermassen:

10 kg o-Nitrobenzylchlorid werden behufs Gewinnung des o-Nitrobenzylanilins mit 15 kg Anilin ungefähr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die Masse wird hierauf zur Entfernung des salzsauren Anilins und überschüssigen Anilins mit verdünnter Essigsäure durchgearbeitet, die wässerige Lösung entfernt und der Rückstand mit 20 kg Ameisensäure vom spec. Gew. 1,20 2 Stunden gekocht.

Man verdünnt hierauf mit Wasser, giesst die wässerige Lösung vom dicköligen Rückstand und verrührt letzteren mit etwas stark verdünnter Salzsäure, wodurch geringe Mengen unangegriffenes o-Nitrobenzylanilin in Lösung gehen. Das anfangs ölige o-Nitrobenzylformanilid erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch. Dasselbe krystallisirt in derben gelben Krystallen oder feinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 77°.

Man erhält denselben Körper, indem man auf in Benzollösung suspendirtes Natriumformanilid etwas weniger als die berechnete Menge o-Nitrobenzylchlorid bei Siedhitze einwirken lässt.

Die Reduction erfolgt in bekannter Weise mit Hülfe der bekannten Reductionsmittel, so z. B. durch Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure oder Zink und Essigsäure.

Es werden etwa 10 kg o-Nitrobenzylformanilid in 30 kg Eisessig oder Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 14 kg Zinn und 28 kg concentrirter Salzsäure reducirt. Beim Erkalten scheidet sich ein gut krystallisirendes Zinndoppelsalz $C_{14}H_{12}N_2 . HCl . SnCl_2$ (Schmelzpunkt 130 bis 134° ab. Dasselbe wird in heissem Wasser gelöst und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wässerige Lösung, vom Schwefelzinn abfiltrirt, liefert beim Eindampfen das in weissen Nadeln mit 2 Molecülen Krystallwasser krystallisirende salzsaure Phenyldihydrochinazolin (Schmelzpunkt 80°). Beim Trocknen gehen die

Krystalle in das wasserfreie Salz vom Schmelzpunkt 221° über. Die freie Base schmilzt bei 95°.

Zur Darstellung der entsprechenden p-Tolyl, p-Anisyl- und p-Phenetylderivate verfährt man ganz ebenso.

a) o-Nitrobenzylformo-p-toluid

$$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH_2-N\langle{}^{COH}_{C_6H_4\,.\,CH_3}}$$

gelbe, gut ausgebildete Krystalle oder concentrisch gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 79°.

Zinndoppelsalz $C_{15}H_{14}N_2$, HCl, $SnCl_2$, weisse Nadeln, die bei 165° schmelzen.

p-Tolyldihydrochinazolinchlorhydrat

$$C_6H_4\langle{}^{N\,=\,CH}_{CH_2-N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3} + HCl + 2aq.$$

Schmelzpunkt 85°. Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes 251°.

p-Tolyldihydrochinazolin, glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 120°.

b) p-Anisyldihydrochinazolin

$$C_6H_4\langle{}^{N\,=\,CH}_{CH_2-N\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3},$$

farblose Blättchen, Schmelzpunkt 109°.

c) o-Nitrobenzylformo-p-phenetidin

$$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH_2-N\langle{}^{COH}_{C_6H_4\,.\,OC_2H_5}},$$

weisse Prismen, Schmelzpunkt 85°.

p-Phenetyldihydrochinazolin

$$C_6H_4\langle{}^{N\,=\,CH}_{CH_2-N\,.\,C_6H_4\,.\,OC_2H_5},$$

weisse Blättchen, Schmelzpunkt 109°. Das salzsaure Salz bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche weisse Nadeln, die bei 98° Krystallwasser verlieren und bei 210° schmelzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Phenyl-, Tolyl-, Anisyl- und Phenetyldihydrochinazolin durch Reduction von o-Nitrobenzylformanilid, -formo p-Toluidin, -formo-p-phenetidin und -formo-p-anisidin.

Fr. P. 200362.

Nähere Angaben über die vorstehend erwähnten Verbindungen machten C. Paal und M. Busch, Ber. XXII 2683. Ebend. auch Literaturnachweis der bisher dargestellten Chinazolin- (Phen-Miazin-) derivate. Salzsaures Phenyldihydrochinazolin kommt unter der Bezeichnung „Orexin" in den Handel und ist als Appetit anregendes Mittel in Vorschlag gebracht worden.

No. 52647. Kl. 12. Dr. C PAAL in ERLANGEN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Dihydrochinazolinen.

Zusatz zu Patent No. 51712 vom 23. August 1889.

Erloschen September 1890.

Vom 12. November 1889 ab.

Die im Hauptpatent No. 51712 beschriebenen Chinazolinderivate entstehen auch durch Erhitzen von o-Amidobenzylanilin, o-Amidobenzyl-p-Toluidin, o-Amidobenzyl-p-anisidin und o-Amidobenzyl-p-phenetidin mit Ameisensäure.

Man verfährt z. B. folgendermassen:

10 kg o-Nitrobenzylanilin werden mit 40 l Alkohol und 20 l alkoholischem Schwefelammonium im Wasserbade erhitzt; die Lösung wird vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Akohol völlig abdestillirt, der Rückstand wird dann ohne weitere Reinigung mit 20 kg Ameisensäure vom spec. Gew. 1,22 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Lösung mit Wasser verdünnt, durch Soda gefällt und die abgeschiedene Base in etwa der gleichen Menge Salzsäure und der zehnfachen Menge Wasser kochend gelöst.

Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Phenyldihydrochinazolin in der Form von langen glänzenden Nadeln, und das in Lösung gebliebene Salz wird durch Eindampfen oder durch Fällen mit Kochsalz gewonnen.

In derselben Weise werden die anderen oben erwähnten Derivate erhalten.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 51712 zur Darstellung von Dihydrochinazolinen, darin bestehend, dass man, statt o-Nitrobenzylformanilid u. s. w. zu reduciren, die durch Reduction von o-Nitrobenzylanilin, o-Nitrobenzyl-p-toluidin, o-Nitrobenzyl-p-anisidin und o-Nitrobenzyl-p-phenetidin erhaltenen Amidoderivate mit Ameisensäure erhitzt.

No. 53834. Kl. 12. C. F. BÖHRINGER & SÖHNE in WALDHOF bei MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Dehydromethylphenylpyrazin.

Vom 24. October 1889 ab.

Die Erfindung beruht auf der neuen Thatsache, dass Pyrazolderivate von therapeutischer Wirksamkeit sich durch Condensation des Phenylhydrazins mit -β-halogensubstituirten Fettsäuren bezw. deren Estern, sowie durch darauffolgende Oxydation und Alkylirung der entstandenen Condensationsproducte darstellen lassen.

Im Nachstehenden ist die Darstellung von „Dehydromethylphenylpyrazin" unter Anwendung von β-halogensubstituirter Propionsäure bezw. deren Ester beschrieben.

Die Operation zerfällt in 3 Phasen:

I. Darstellung von Phenylpyrazin $= C_9H_{10}N_2O$,

II. Darstellung von Dehydrophenylpyrazin $= C_9H_8N_2O$,

III. Darstellung von Dehydromethylphenylpyrazin $= C_{10}H_{10}N_2O$.

I. Phenylpyrazin.

a) Bedient man sich der freien β-halogensubstituirten Propionsäure oder deren Salze, so werden äquivalente Mengen derselben (β-Brom-, β-Chlor-, β-Jodpropionsäure) und Phenylhydrazin in Lösung (Wasser, Alkohol, Benzol,) so lange auf dem Dampfbad erwärmt, bis kein freies Phenylhydrazin mehr nachzuweisen ist. Durch Schütteln mit Wasser wird das gebildete Phenylpyrazin abgeschieden.

b) Bei Anwendung der Ester werden äquivalente Mengen Brompropionsäureester (oder β-Chlor- oder β-Jodpropionsäureester) und Phenylhydrazin in schwach alkalischer Lösung auf dem Dampfbad erwärmt, bis der Geruch des Esters verschwunden ist. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich das Phenylpyrazin als Oel ab.

Das Phenylpyrazin entspricht der Zusammensetzung $C_9H_{10}N_2O$ und kommt ihm die Structurformel

```
C6H5 — N
   HN/ \CO

   H2C   CH2  zu.
```

Das Phenylpyrazin ist in kaltem Wasser und Benzol schwer löslich, etwas leichter löslich in heissem Benzol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform; aus seinen Lösungen scheidet es sich in Blättchen, feinen flachen Nadeln oder Tafeln ab, welche bei 121° schmelzen.

II. Dehydrophenylpyrazin.

Wie im Vorstehenden kurz erwähnt, beruht die Weiterverarbeitung des Phenylpyrazins auf seiner Oxydation. Das Resultat derselben ist das Dehydrophenylpyrazin. Dasselbe entspricht der Zusammensetzung $C_9H_8N_2O$ und kommt ihm die Structurformel

```
C6H5 — N - -
      HN/ \CO
        |   |
       HC=CH  zu.
```

Es zeigt sich, dass der Oxydationsvorgang in der Entziehung von zwei Wasserstoffatomen aus dem Fettsäurerest $CH_2 — CH_2$ besteht.

Zur Ausführung dieser Operation behandelt man das Phenylpyrazin in kalter Chloroform- oder Benzollösung mit einem gelinde wirkenden Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd; 20 kg Phenylpyrazin werden in 500 g Chloroform gelöst und mit

32—35 g trockenem Quecksilberoxyd geschüttelt.

Das Dehydrophenylpyrazin ist leicht löslich in Benzol und Chloroform und wird aus seinen Lösungen in schön krystallisirten flachen Nadeln erhalten; es schmilzt bei 154°.

III. Dehydromethylphenylpyrazin.

Durch Erhitzen des Dehydrophenylpyrazins mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° wird schliesslich Dehydromethylphenylpyrazin erhalten. Es krystallisirt aus Chloroform in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 120°.

Es ist in Wasser leicht löslich und besitzt stark basische Eigenschaften.

Dem Dehydromethylphenylpyrazin kommen ausgezeichnete antipyretische Eigenschaften zu.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dehydromethylphenylpyrazin, darin bestehend, dass das durch Condensation von β-Halogenpropionsäure bezw. deren Ester und Phenylhydrazin erhaltene Phenylpyrazin mittelst schwach wirkender Oxydationsmittel in Dehydrophenylpyrazin und letzteres durch Methylirung in das Dehydromethylphenylpyrazin übergeführt wird.

Weitere Angaben liegen bisher nicht vor.

PATENTANMELDUNG B. 10880. Kl. 12. C. F. BÖHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF BEI MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Dehydrodimethylphenylpyrazin (Dimethylphenylpyrazolon, Antipyrin).

Zusatz zum Patent No. 53834.

Vom 15. Juli 1890. — Ausgelegt d. 2. October 1890.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dehydromethylphenylpyrazin (Dimethylphenylpyrazolon, Antipyrin), darin bestehend, dass das durch Condensation von β-Halogenbuttersäure resp. deren Ester und Phenylhydrazin erhaltene Methylphenylpyrazin mittelst schwach wirkender Oxydationsmittel in Dehydromethylphenylpyrazin und letzteres durch Methylirung in das Dehydrodimethylphenylpyrazin (Dimethylphenylpyrazolon, Antipyrin) übergeführt wird.

No. 55117. Kl. 12. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Verfahren zur Darstellung von Phenylhydrazinderivaten.*)

Vom 5. Mai 1890. — Ausgelegt d. 28. August 1890.

Ein Molecül Natriumäthylat wird mit etwa 3 Molecülen Essigäther überschichtet, dazu 1 Molecül Ameisensäureäther gefügt und das Ganze in Eiswasser stehen gelassen (12 Stunden). Das Gemisch wird trübe und erstarrt zu einem Brei. Das Product wird mit Eiswasser und Aether versetzt, durchgeschüttelt und die alkalische Lösung einlaufen gelassen in die essigsaure Lösung von 1 Molecül Phenylhydrazin. Es scheidet

*) Im Auszuge mitgetheilt.

sich ein Oel aus, das krystallinisch erstarrt. Der so erhaltene Körper lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf ein Hydrazon $C_6H_5NH.N = CH.CH_2.CO_2C_2H_5$ stimmten. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt am schönsten aus Petroleumäther in glänzenden gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 58°. Beim Stehen zersetzt sich der Körper allmählich, er zerfliesst zu einer braunen öligen Masse.

Erhitzt man oben genanntes öliges Reactionsproduct zwischen Ameisensäure- und Essigester direct in Toluollösung längere Zeit (ca. 2 Stunden), so krystallisiren beim Erkalten derbe Krystalle eines Körpers vom Schmelzpunkt 152—154° aus. Dieser Körper hat alle Eigenschaften eines Pyrazolons. Er löst sich in Alkalien und Säuren, er färbt sich gelb beim Erhitzen und destillirt nicht unzersetzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Phenylhydrazinderivaten, darin bestehend, dass man Ameisensäureester und Essigester in der Kälte in Gegenwart von Natriumäthylat auf einander einwirken lässt und das Reactionsproduct mit Phenylhydrazin in der Kälte oder mit Phenylhydrazin in der Lösung von Benzol, Toluol u. s. w. in der Wärme behandelt.

Salicylsäure, Salicylsäureäther und Phenolcarbonsäuren

vergl. B. I. S. 227.

Veränderungen in der Patentliste.

D. R. P.	Erloschen:	
426. S. 229.		H. Kolbe. Verfahren Salicylsäure, deren Isomere und Homologe künstlich herzustellen.
24151. S. 230.	Mai 1889.	Dr. W. Hentschel (Hofmann & Schoetensack.) Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure und alkylirten Phenolen aus Phenylkohlensäureäthern.
27609. S. 231.	Mai 1889.	Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure durch Zusammenschmelzen von Diphenylcarbonat mit Natronhydrat und Phenolnatrium.
30172. S. 231.	Mai 1889.	Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure durch Einwirkung von Phosgen auf Phenolnatrium am besten unter Zusatz von Natronhydrat.
39662. S. 236.	December 1889.	Dr. F. von Heyden Nachf. Verfahren zur Darstellung von Oxychinolincarbonsäuren.
39184. S. 240.	December 1889.	Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack. Verfahren zur Darstellung der Salole.
	Ertheilt.	
(P. A. N. 1622). 43713.	2. Mai 1888.	Dr. Nencki und Dr. F. von Heyden Nachf. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Salolen.

Die Darstellung von Salicylsäure und anderen ortho- (und para-) Phenolsulfosäuren erfolgt gegenwärtig ausschliesslich nach dem schon beschriebenen Verfahren von R. Schmitt (vergl. D. R. P. 29939 B. I. S. 233) durch Erhitzen der trocknen Natrium- oder Kaliumphenolate mit Kohlensäure unter Druck. Dasselbe ist seither mit Erfolg auf eine Reihe anderer Phenole ausgedehnt, doch

stehen die erhaltenen neuen Carbonsäuren an Wichtigkeit sämmtlich hinter der Salicylsäure zurück, und haben in der Farbenindustrie bisher kaum Anwendung gefunden. Von Derivaten der Salicylsäure haben, abgesehen von den Salolen, Thiosalicylsäuren (D. R. P. 46413, 51710) eine anscheinend nur versuchsweise Anwendung in der inneren Medicin gefunden. Ueber Nitrososalicylsäure vergl. D. R. P. 48491.

Die Anordnung nachstehender Patente ist folgende:

D. R. P. 48356. Dr. F. von. Heyden Nachf. Darstellung von Paraoxybenzoësäure.

51381. Dr. F. von Heyden Nachf. Darstellung von Guajacolcarbonsäure.

50341. Dr. F. von Heyden Nachf. Darstellung von β-Naphtolcarbonsäure.

P. A. H. 10039. Dr. F. von Heyden Nachf. Darstellung von Dioxynaphtalincarbonsäuren.

D. R. P. 43713. 46756. } Dr. M. von Nencki und Dr. F. von Heyden Nachf. Darstellung von Salolen.

P. A. C. 3030.* Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack. Darstellung von Salolen.

D. R. P. 50835. Gesellschaft für chem. Industrie in Basel (Dr. F. von Heyden Nachf.). Darstellung von m-Amidophenolcarbonsäuren.

46413. 51710. } H. Baum (Dr. F. von Heyden Nachf.). Darstellung von Dithiosalicylsäuren.

No. 48356. Kl. 22. Dr. F. v. HEYDEN Nachf. in RADEBEUL bei DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Paraoxybenzoësäure.

Vom 14. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 11. März 1889. — Ertheilt d. 8. Juli 1889.

Bekanntlich stellt man p-Oxybenzoësäure dar durch Erhitzen von salicylsaurem Kalium auf 210° C. oder durch Ueberleiten von Kohlensäure über Phenolkalium bei 200 bis 220° C.

Nach beiden Methoden entsteht unter Abspaltung der Hälfte des Phenols das basische Kaliumsalz der Paraoxybenzoësäure:

1) $$2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOK\ [1]\\ OK\ \ \ \ [2]\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOK\ [1]\\ OK\ \ \ \ [4]\end{matrix}\right. + C_6H_6O + CO_2,$$

2) $$2\,C_6H_5 - OK + CO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOK\ [1]\\ OK\ \ \ \ [4]\end{matrix}\right. + C_6H_6O.$$

Diese beiden Reactionen verlaufen ohne Abspaltung von Phenol oder Kohlensäure nach den folgenden Gleichungen, wenn man nicht, wie bei den angeführten Methoden, in offenem Gefäss (also bei Atmosphärendruck), sondern im Druckgefäss arbeitet:

1a) $$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOK\ [1]\\ OH\ \ \ \ [2]\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOK\ [1]\\ OH\ \ \ \ [4],\end{matrix}\right.$$

1b) $$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOK\ [1]\\ OK\ \ \ \ [2]\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOK\ [1]\\ OK\ \ \ \ [4],\end{matrix}\right.$$

und 2) $$C_6H_5 - OK + CO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOK\ [1]\\ OH\ \ \ \ [4].\end{matrix}\right.$$

Die Ausführung des neuen Processes ist folgende:

A. Trockenes salicylsaures Kalium oder basisch salicylsaures Kalium werden im Druckgefäss auf 180° C. oder höher erhitzt.

B. Man erhitzt trockenes Phenolkalium im Druckgefäss auf 180° oder höher und drückt in das heisse Salz trockene Kohlensäure, bis dieselbe nicht mehr absorbirt wird.

Das nach A. oder B. hergestellte p-oxybenzoësaure Salz wird mit Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man durch Zusatz einer Mineralsäure die p-Oxybenzoësäure aus, welche selbst bezw. deren Derivate zur Herstellung von Farben Verwendung finden sollen.

Patent-Ansprüche:

1. Herstellung von p-Oxybenzoësäure aus salicylsaurem Kalium oder basisch salicylsaurem Kalium durch Erhitzen im Druckgefäss auf 180° C. oder höher.
2. Herstellung von p-Oxybenzoësäure aus Phenolkalium und Kohlensäure unter Druck bei 180° C. oder höher.

A. P. 407906 (R. Seifert A. to v. Heyden). Fr. P. 194818.

No. 51381. Kl. 22. Dr. F. v. HEYDEN Nachf. in RADEBEUL bei DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Guajacolcarbonsäure.

Vom 4. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 31. October 1889. — Ertheilt d. 19. Februar 1890.

Phenol und seine Homologen geben bekanntlich beim Erhitzen ihrer Alkalisalze mit Kohlensäure Carbonsäuren.

Auf dieselbe Weise entsteht aus Guajacol folgende methylirte Dioxybenzoësäure.

$$C_6H_3 \begin{cases} COOH\ (1) \\ OH\ \ (2) \\ O(CH_3)\ (3). \end{cases}$$

Die Herstellung dieser Säure erfolgt folgendermassen:

1. Guajacolnatrium (oder ein anderes Alkali- oder Erdalkalisalz des Guajacols) wird in der Kälte unter Druck mit Kohlensäure gesättigt und hierauf im Autoclav auf eine über 100° C. liegende Temperatur erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst und mit einer Mineralsäure versetzt, worauf die Guajacolcarbonsäure krystallinisch ausfällt. Dieselbe krystallisirt mit 2 aq., schmilzt, wenn wasserfrei, bei 148—150° C., giebt in Lösung durch Eisenchlorid eine blaue Färbung und zerlegt sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Guajacol.

2. Man kann das Guajacolsalz, anstatt es erst in der Kälte mit Kohlensäure zu sättigen und darauf zu erhitzen, auch sofort in der Hitze mit Kohlensäure behandeln.

Lässt man über Guajacolsalz, welches auf eine Temperatur von mehr als 100° C. erhitzt ist, Kohlensäure streichen, so findet folgender Process statt:

$$2\,C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ O\,(CH_3) \end{cases} + CO_2$$

$$= C_6H_3 \begin{cases} COONa \\ ONa \\ O\,(CH_3) \end{cases} + C_6H_4 \begin{cases} OH \\ O(CH_3). \end{cases}$$

Drückt man aber Kohlensäure zu Guajacolsalz, welches im Autoclav auf eine Temperatur über 100° C. erhitzt ist, so bildet sich Guajacolcarbonsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ O\,(CH_3) \end{cases} + CO_2 = C_6H_3 \begin{cases} COONa \\ OH \\ O\,(CH_3). \end{cases}$$

Die auf solche Weise erhaltenen Reactionsproducte werden wie oben in Wasser gelöst und mit Mineralsäure versetzt.

Diese Säure soll zur Herstellung von Azofarbstoffen dienen; sie hat ausserdem noch technische Bedeutung dadurch, dass sie ausserordentlich antiseptisch und antipyretisch wirkt und deshalb als Antisepticum und als Arzneistoff Verwendung finden kann.

Patent-Anspruch:

Herstellung von Guajacolcarbonsäure aus den Alkali- oder Erdalkalisalzen der entsprechenden Phenole nach dem durch Patent No. 29939 und dessen Zusätzen No. 33635 und 38742 geschützten Verfahren:

1. bei gewöhnlicher Temperatur durch Sättigen mit Kohlensäure unter Druck und darauf folgendes Erhitzen auf 100° C. oder höher,
2. durch Einwirkung von Kohlensäure bei einer Temperatur von 100° C. oder höher im offenen Gefäss oder im Druckgefäss (ohne oder mit Anwendung von erhöhtem Druck).

Fr. P. 197214.

No. 50341. Kl. 22. Dr. F. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden.

Neuerung an dem durch die Patente No. 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolcarbonsäure.

Vom 1. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 1. August 1889. — Ertheilt d. 27. November 1889.

Die β-Naphtolcarbonsäure, deren Darstellung durch das Patent No. 31240 und Zusatzpatent No. 38052 gesichert ist, entsteht, wenn man auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei 120—145° C. Kohlensäure wirken lässt. Diese sehr unbeständige Säure zerfällt sehr leicht wieder in Kohlensäure und β-Naphtol; sie schmilzt bei 157° C. Steigert man aber die Temperatur bei der Operation auf 200—250° C., so entsteht eine zweite sehr beständige β-Naphtolcarbonsäure, die gelb gefärbt ist, deren Schmelzpunkt bei 216° C. liegt und welche ihrer grösseren Beständigkeit wegen eine Verwendung in der Farbindustrie gestattet.

Man kann natürlich zu dieser gelben β-Naphtolcarbonsäure auch gelangen, wenn man die Alkalisalze des sauren β-Naphtol-

kohlensäureesters darstellt und diese hierauf in einem Digestor in einer Kohlensäureatmosphäre auf 200—250° erhitzt.

Patent-Anspruch:

Die Abänderung der in den Patenten No. 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolcarbonsäure dadurch, dass mittelst Kohlensäure auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei einer Temperatur von 200—250° C. zur Darstellung einer sehr beständigen β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° C. eingewirkt wird.

A. P. 410295 (R. Schmitt A. to v. Heyden). Fr. P. 198811.

PATENTANMELDUNG H. 10039. KL. 12. DR. F. v. HEYDEN NACHF. IN RADEBEUL BEI DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Dioxynaphtalincarbonsäuren nach Maassgabe der Patente No. 31240 und 38052.

Vom 14. Mai 1890. — Ausgelegt d. 4. September 1890.

Als Ausgangsproduct dienen die Mononatriumsalze von 1,8Dioxynaphtalin und von 2,8 Dioxynaphtalin aus der sogenannten Croceïnsäure (Ann. 241 S. 371). Die Carbonsäure aus 1,8 Dioxynaphtalin schmilzt unter Aufschäumen bei 170—173°, die 2,8 Dioxynaphtalincarbonsäure bei 190—195°. Beide sind starke Antiseptica und können zur Herstellung neuer Azofarbstoffe verwandt werden.

Patent-Anspruch:

Unter Benutzung der durch die Patente No. 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von Carbonnaphtolsäuren die Darstellung von Dioxynaphtalincarbonsäuren aus den Monoalkali- oder -erdalkalisalzen von 1,8 Dioxynaphtalin und Dioxynaphtalin aus Croceïnsäure:

a) durch Sättigung genannter Salze in der Kälte bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Kohlensäure und nachfolgender Erhitzung der Salze im geschlossenen Gefäss bis über 100°, am besten 140°, oder
b) durch Leiten eines Kohlensäurestroms von annäherndem Atmosphärendruck bei 120—200° über oder durch die betreffenden Salze, oder
c) durch Behandlung der betreffenden Salze im geschlossenen Gefäss bei 100 bis 200°, am besten 140°, mit Kohlensäure von höherem Druck.

Fr. P. 205833.

No. 43713. KL. 22. DR. M. v. NENCKI IN BERN UND DR. F. v. HEYDEN NACHF. IN RADEBEUL BEI DRESDEN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salolen.

Zusatz zu No. 38973 vom 23. April 1886.

Vom 22. Juli 1887 ab.

Nach dem durch Patent No. 38973 geschützten Verfahren gewinnt man Salol durch Behandlung von Salicylsäure und Phenol oder salicylsaurem Natron und Phenol oder salicylsaurem Natrium und Phenolnatrium mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid.

Weitere Versuche haben Folgendes ergeben:

I. An Stelle von Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, oder Phosphorpentachlorid, PCl_5, kann man Phosphortrichlorid, PCl_3, Schwefeloxychlorid, SO_2Cl_2, ferner saure und mehrfach saure Sulfate der Alkalien anwenden.

Lässt man zu einem geschmolzenen Gemisch von 1 Molecül Salicylsäure und 1 Molecül Phenol Phosphortrichlorid, PCl_3, fliessen, so erhält man ein Salol, etwas verunreinigt durch Triphenylphosphit $P(OC_6H_5)_3$, einen öligen Körper, der wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol leicht beseitigt werden kann. Will man Salol mittelst SO_2Cl_2 darstellen, so empfiehlt es sich, salicylsaures Natrium und Phenol oder Phenolnatrium anzuwenden.

Die sauren Sulfate der Alkalien wirken bekanntlich stark wasserentziehend. Erhitzt man mit diesen ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol, so entsteht Salol, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{COOH}_{OH} + C_6H_5 - OH$$
$$= C_6H_4\langle{}^{COO\,C_6H_5}_{OH} + H_2O$$

Andere wasserentziehende Salze geben Ketone, was schon im Hauptpatent angeführt wurde.

Bei allen im Hauptpatent sowie hier beschriebenen Darstellungsweisen des Salols kann man dem Gemisch von Salicylsäure und Phenol oder deren Salzen ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel zusetzen. Hierzu eignen sich besonders Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, hochsiedendes Erdöl etc. Das Lösungsmittel wird, nachdem alles Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid reagirt hat, abdestillirt, das zurückbleibende Salol mit Wasser oder Soda gewaschen und, wenn nöthig, aus Alkohol umkrystallisirt.

II. An Stelle von Salicylsäure kann man noch andere Säuren, nämlich α-Oxynaphtoësäure, o- und p-Nitrosalicylsäure, Resorcincarbonsäure, und an Stelle von Phenol andere phenolartige Körper in die Reaction einführen, nämlich Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol, α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin, Gaultheriaöl, $C_6H_4OH - COOCH_3$, und Salol, $C_6H_4OH - COO\,C_6H_5$, für letzteres auch das zu seiner Herstellung erforderliche Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Chlorid. Die Darstellung dieser Körper geschieht, wie oben bei Salicylsäure und Phenol beschrieben ist, und mag durch folgende Beispiele veranschaulicht werden.

Resorcindisalicylat, $C_6H_4(CO_2 - C_6H_2 - OH)_2$, wird dargestellt durch Behandlung der Schmelze von 1 Molecül Resorcin und 2 Molecülen Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid bei ungefähr 120° C. Das Product erstarrt glasartig und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen. Das Monosalicylat des Resorcins gewinnt man durch Erwärmen von 1 Molecül Resorcin und 1 Molecül Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Substanzen nicht zusammenzuschmelzen, sondern in Toluol aufzulösen. Das entstehende Resorcinmonosalicylat ist etwas verunreinigt durch Disalicylat. Man trennt beide durch Alkohol oder Toluol.

Disalol, $C_6H_4\langle{}^{COO\,C_6H_4 - COO\,C_6H_5}_{OH}$,

entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein geschmolzenes Gemisch äquivalenter Mengen Salol und Salicylsäure oder von 2 Molecülen Salicylsäure und 1 Molecül Phenol. In letzterem Falle muss natürlich die Menge des anzuwendenden Phosphoroxychlorids verdoppelt werden. Das flüssige Reactionsproduct wird mit Sodalösung gewaschen und mit heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten des Alkohols fällt das Disalol als Oel aus.

Ersetzt man bei dieser Operation das Salol durch Gaultheriaöl, so erhält man Gaultheriasalol,

$$C_6H_4\langle{}^{COO\,C_6H_4 - COO\,CH_3,}_{OH}$$

welches noch besser sich darstellen lässt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natrium und Gaultheriaöl. 2 oder 4 Molecüle des Natriumsalicylates werden mit 2 Molecülen des Gaultheriaöls und etwas Benzol gemengt; hierauf wird 1 Molecül Phosphoroxychlorid hinzugegeben und die Reaction durch Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Man behandelt das Reactionsproduct mit Sodalösung, wodurch eventuell freie Salicylsäure in wässerige Lösung geht. Das Gaultheriasalol gewinnt man nach dem Abdestilliren des Benzols durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Derselben Methode bedient man sich mit Vortheil bei der Darstellung der Nitrosalole aus Nitrosalicylsäuren und Phenolen oder Nitrophenolen. Man erhitzt z. B. 4 Molecüle nitrosalicylsauren Natriums und 2 Molecüle Phenol mit Benzol und 1 Molecül $POCl_3$ im Wasserbade, filtrirt von abgeschiedener Nitrosäure ab, destillirt aus dem Filtrat das Benzol ab und krystallisirt den Rückstand aus

Alkohol um. Die Eigenschaften der so dargestellten Körper entsprechen denen der Salole.

Die Schmelzpunkte einiger der wichtigsten Salole sind:

Körper	Schmelzpunkt
Salol, $C_6H_4(OH) - COO(C_6H_5)$	Schmelzpunkt 43° C.
α-Naphtylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO(C_{10}H_7)$	„ 83° „
β-Naphtylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO(C_{10}H_7)$	„ 95° „
Resorcinmonosalicylat, $C_6H_4(OH)COO - C_6H_4OH$	„ 141° „
Resorcindisalicylat, $C_6H_4(COO - C_6H_4 - OH)_2$	„ 111° „
Gaultheriasalol, $C_6H_4(OH)COO - C_6H_4 - COOCH_3$	„ 86° „
Pyrogallolsalicylat, $C_6H_4(OH) - COO - C_6H_3(OH)_2$	„ 41° „
Phenyl-α-Oxynaphtoat, $C_{10}H_6(OH)COO - C_6H_5$	„ 96° „
Phenylorthonitrosalicylat, $C_6H_3\begin{cases}COO\,C_6H_5 & (1)\\ OH & (2)\\ NO_2 & (3)\end{cases}$	„ 102° „
Phenylparanitrosalicylat, $C_6H_3\begin{cases}COO\,C_6H_5 & (1)\\ OH & (2)\\ NO_2 & (5)\end{cases}$	„ 152° „
p-Nitrophenylsalicylat, $C_6H_4\begin{cases}COO - C_6H_4 - NO_2\\ OH\end{cases}$	„ 148° „
Thymolsalicylat, $C_6H_4\begin{cases}COO - C_{10}H_{13}\\ OH\end{cases}$	flüssig.
Disalol, $C_6H_4\begin{cases}COO - C_6H_4 - COO(C_6H_5)\\ OH\end{cases}$	
β-Naphtol-α-Oxynaphtoat, $C_{10}H_6(OH)COO - (C_{10}H_7)$	Schmelzpunkt 138° C.
β-Naphtohydrochinonsalicylat, $\left(C_6H_4\langle{COO \atop OH}\right)_2 C_{10}H_6$	„ 137° „
Phenylresorcincarbonsäureester, $C_6H_3\langle{COO\,C_6H_5 \atop (OH)_2}$	„ 146° „

Alle diese Körper können als Medicamente geeignete Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

1. Bei dem durch Patent No. 38973 geschützten Verfahren zur Darstellung von Salolen aus Salicylsäure und Phenol oder salicylsauren Salzen und Phenol der Ersatz des zu verwendenden Phosphoroxychlorids ($POCl_3$) und Phosphorpentachlorids (PCl_5) durch Phosphortrichlorid (PCl_3) oder Schwefeloxychlorid (SO_2Cl_2).
2. Bei dem durch Patent No. 38973 geschützten Verfahren zur Darstellung von Salolen aus Salicylsäure und Phenol der Ersatz des zu verwendenden Phosphoroxychlorids ($POCl_3$) und Phosphorpentachlorids (PCl_5) durch saure oder mehrfach saure schwefelsaure Alkalien.
3. Bei dem durch Patent No. 38973 geschützten und bei dem durch obige Ansprüche 1. und 2. gekennzeichneten Verfahren der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels zu dem, Salicylsäure und Phenol, oder deren Salze enthaltenden Gemisch.
4. Bei dem durch Patent No. 38973 geschützten und bei dem durch obige Ansprüche 1., 2. und 3. gekennzeichneten Verfahren der Ersatz:
   a) der Salicylsäure durch α-Oxynaphtoësäure, o- und p-Nitrosalicylsäure, Resorcincarbonsäure;
   b) des Phenols durch Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol, α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin, Gaultheriaöl und Salol, für letzteres auch das zu seiner Herstellung erforderliche Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Chlorid.

No. 46756. Kl. 12. Dr. M. v. NENCKI in BERN und Dr. F. v. HEYDEN Nachf. in RADEBEUL bei DRESDEN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salolen.

Zusatz zu No. 38973.

Vom 29. August 1888 ab.
Ausgelegt d. 18. October 1888. — Ertheilt d. 18. Februar 1889.

Das im Hauptpatent beschriebene Salol wird aus Salicylsäure und Phenol durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln gewonnen. Bei diesem Process kann die o-Oxybenzoësäure, ersetzt werden durch die homologen Cresotinsäuren und die isomere p-Oxybenzoësäure, p-Methoxybenzoësäure oder p-Anthoxybenzoësäure. An Stelle von Phenol kann man Kresole, Thiophenol und Resorcinmonomethyläther,

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3,\end{cases}$$

anwenden.

Es wurden folgende neue Salole erhalten:

1. Salicylsaures o-Kresol, $C_6H_4\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\end{cases}$, dicke Tafeln Schmelzp. 34—35° C.
2. Salicylsaures m-Kresol, $C_6H_4\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\end{cases}$, Schuppen . „ 73—74° „
3. Salicylsaures p-Kresol, $C_6H_4\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\end{cases}$, Schuppen . „ 39—40° „
4. o-Kresotinsaures Phenol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_5\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln . . . . „ 48° „
5. o-Kresotinsaures o-Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln . „ 38° „
6. o-Kresotinsaures m Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln . „ 57° „
7. o-Kresotinsaures p-Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, wird als flüssige Substanz erhalten und erstarrt erst nach längerer Zeit „ 29° „
8. m-Kresotinsaures Phenol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_5\\OH\\CH_3\end{cases}$, Schuppen . . „ 47° „
9. m-Kresotinsaures o-Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, Schuppen „ 48° „
10. m-Kresotinsaures m-Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, kurze Prismen . „ 68° „
11. m-Kresotinsaures p-Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, lange Nadeln . „ 79° „
12. p-Kresotinsaures Phenol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_5\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln . . . „ 92—93° „
13. p-Kresotinsaures o-Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO - C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, wird als flüssige Substanz erhalten und erstarrt erst nach längerer Zeit „ 34° „

14. p-Kresotinsaures m-Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO-C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln . Schmelzp. 63° C.

15. p-Kresotinsaures p-Kresol, $C_6H_3\begin{cases}COO-C_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, dicke Säulen mit Pyramiden . . . . „ 74—75° „

16. Salicylsaures Rohkresol, aus Salicylsäure und Theerkresol, ist je nach dem Siedepunkt des angewendeten Kresols flüssig oder halbfest.

17. Rohkresotinsaures Phenol aus Phenol und der Carbonsäure des oben erwähnten Theerkresols; Eigenschaften wie 16.

18. Rohkresotinsaures Rohkresol; Eigenschaften wie 16.

19. Salicylsaures Methylresorcin, $C_6H_4\begin{cases}COO-C_6H_4(OCH_3)\\OH\end{cases}$, Pyramiden „ 68° „

20. p-Oxybenzoësaures Phenol, $C_6H_4\begin{cases}COO-C_6H_5\\OH\end{cases}$ . . . . „ 176° „

21. Anissaures Phenol, $C_6H_4\begin{cases}COO-C_6H_5\\OH\end{cases}$ . . . . „ 75—76° „

22. p-Aethoxybenzoësaures Phenol, $C_6H_4\begin{cases}COO-C_6H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ . . . . . „ 110° „

23. Salicylsaures Guajacol . . . . „ 65° „

24. Salicylsaures Thiophenol, $C_6H_4\begin{cases}COS-C_6H_5\\OH\end{cases}$ . . . . . . „ 52° „

Die Herstellung dieser sämmtlichen Körper kann nach allen den in den Patenten No. 38973 und 43713 beschriebenen Methoden unter Ersatz der o-Oxybenzoësäure durch die
o-Kresol-o-carbonsäure v. Schmelzp. 163° C.,
m-Kresol-o-carbonsäure „ „ 177° „
p-Kresol-o-carbonsäure „ „ 151° „
Carbonsäure aus Theerkresol, Schmelzpunkt variirend,
p-Oxybenzoësäure,
p-Methoxybenzoësäure (Anissäure),
p-Aethoxybenzoësäure,
und unter Ersatz des Phenols durch o-, m-, p- und Theerkresol, Resorcinmonomethyläther, Thiophenol, Guajacol bewerkstelligt werden.

Die Körper sollen als Heilmittel und zur Herstellung von Farbstoffen angewendet werden.

Patent-Anspruch:

Bei dem durch die Patente No. 38973 und 43713 geschützten Verfahren der Ersatz:

a) der o-Oxybenzoësäure durch die
o-Kresol-o-carbonsäure v. Schmelzp. 163° C.,
m-Kresol-o-carbonsäure „ „ 177° „
p-Kresol-o-carbonsäure „ „ 151° „
Carbonsäure aus Theerkresol (Schmelzpunkt variirend),
p-Oxybenzoësäure,
p-Methoxybenzoësäure (Anissäure),
p-Aethoxybenzoësäure;

b) des Phenols durch o-, m-, p- und Theerkresol, Resorcinmonomethyläther, Thiophenol, Guajacol.

PATENTANMELDUNG C. 3030. Kl. 12. CHEMISCHE FABRIK VORM. HOFMANN & SCHOETENSACK IN LUDWIGSHAFEN.

Verfahren zur Darstellung von Salol.

Versagt Juni 1890.

Vom 30. August 1889.

Durch Zusammenschmelzen von Salicylsäure und phenylschwefelsaurem Kalium entsteht Salol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{}^{OH}_{COOH} + C_6H_5OSO_3K = C_6H_4{}^{OH}_{COO\,C_6H_5} + SO_4HK.$$

Zur Ausführung des Verfahrens werden in einem gusseisernen Kessel, welcher sich in einem Oelbade befindet, 100 kg Salicylsäure mit 154 kg phenylschwefelsaurem Kali auf 150° erhitzt und einige Stunden lang bei dieser Temperatur erhalten. Die Masse wird hierauf mehrere Male mit Wasser ausgekocht und zuletzt mit verdünnter Sodalösung gewaschen, um das saure schwefelsaure Kalium und etwa unverändert gebliebene Salicylsäure in Lösung zu bringen. Das zurückbleibende Salol wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Patent-Anspruch:

Darstellung von Salol durch Zusammenschmelzen von Salicylsäure mit phenylschwefelsaurem Kali.

No. 50835. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL (SCHWEIZ).

(Uebertragen auf Dr. F. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden.)

Verfahren zur Darstellung der Carbonsäure des Meta-amidophenols und seiner Alkylderivate.

Vom 28. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 28. September 1889. — Ertheilt d. 15. Januar 1890.

Die neuen Carbonsäuren des m-Amidophenols und seiner Alkylsubstitutionsproducte bilden sich, wenn das m-Amidophenol bezw. dessen Dimethyl- und Diäthylderivat in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien bei höherer Temperatur mit Kohlensäure unter Druck behandelt werden. Die Einwirkung der Kohlensäure auf das m-Amidophenol findet am zweckmässigsten in wässeriger alkalischer Lösung statt; bei Anwendung von Dimethyl- oder Diäthyl-m-amidophenol ist jedoch die Verwendung der trockenen Alkaliamidophenolate und von trockener Kohlensäure erforderlich.

1. Darstellung der m-Amidophenolcarbonsäure.

10 kg m-Amidophenol werden mit 40 kg Ammoniumcarbonat und 50 kg Wasser im Autoclaven während 12 Stunden auf 110° erhitzt. An Stelle des Ammoniumcarbonates kann die entsprechende Menge Kalium- oder Natriumcarbonat verwendet werden. Der Autoclaveninhalt wird hierauf auf ca. 30 l eingedampft, wodurch der grösste Theil des überschüssigen Ammoniumcarbonates entweicht. Durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure werden zunächst die Verunreinigungen in Form brauner Flocken ausgefällt. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit ca. 7 kg Salzsäure, wodurch das Chlorhydrat der m-Amidophenolcarbonsäure in kurzen flachen Nadeln abgeschieden wird. Durch Auflösen in Soda, Filtriren der Lösung und abermaliges Ausfällen mit Salzsäure wird es gereinigt. Beim Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wird das schwefelsaure Salz abgeschieden, welches noch schwerer löslich ist als das Chlorhydrat.

Aus dem Chlorhydrat wird die freie Amidophenolcarbonsäure erhalten durch Zusatz der berechneten Menge eines Alkali oder von essigsaurem Natron und Ausschütteln mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Amidophenolcarbonsäure in weissen Nädelchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether bei 148° schmelzen und dabei in Kohlensäure und m-Amidophenol zerfallen. Die freie Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol, Toluol, Chloroform. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, das Chlorhydrat und Sulfat dagegen schwer löslich, fallen daher nach Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure zur alkalischen Lösung der Säure in Form farbloser Nadeln aus. Bei längerem Erwärmen der Säure oder ihrer Salze in wässeriger Lösung findet allmälig Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure statt.

2. Darstellung der Dimethyl-m-amidophenolcarbonsäure.

5 kg Dimethyl-m-amidophenol werden mit der theoretischen Menge Natronlauge

versetzt und die Lösung zur staubigen Trockne verdampft. Das so erhaltene Natriumdimethyl-m-amidophenolat wird in ein Druckgefäss eingefüllt und während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von 120—140° der Einwirkung von gespannter trockener Kohlensäure ausgesetzt. Das hierbei gebildete Natronsalz der neuen Carbonsäure wird mit Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Essigsäure angesäuert, wodurch die Dimethyl-m-amidophenolcarbonsäure krystallinisch ausgefällt wird.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Toluol wird sie in farblosen Nadeln erhalten, die bei 145—146° unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen. Sie löst sich schwierig in Wasser, leichter in heissem Alkohol, Benzol und Toluol. Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser. Die Alkalisalze sind ebenfalls leicht löslich. Durch längeres Erwärmen der Dimethyl-m-amidophenolcarbonsäure in neutraler oder schwach saurer Lösung findet Abspaltung von Kohlensäure und Rückbildung von Dimethyl-m-amidophenol statt.

In ähnlicher Weise kann aus dem Diäthyl-m-amidophenol eine Carbonsäure gewonnen werden.

Die hier beschriebenen Carbonsäuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenolcarbonsäure, darin bestehend, dass m-Amidophenol mit Ammoniumcarbonat, Kalium- oder Natriumcarbonat unter Druck erhitzt wird.
2. Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-m-amidophenolcarbonsäure, darin bestehend, dass trockenes Natrium- oder Kalium-Dimethyl-m-amidophenolat bei 120—140° mit trockener Kohlensäure unter Druck behandelt wird, gemäss Patent No. 38742.

A. P. 427564. Amidophenolcarbonsäure Schmp. 148°. 427565. Dimethylamidophenolcarbonsäure Schmp. 145° (R. Gnehm und J. Schmid A. to Fr. v. Heyden). Fr. P. 199942.

No. 46413. Kl. 12. HEINRICH BAUM in MANNHEIM.

(Uebertragen auf Dr. F. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden.)

Verfahren zur Darstellung der Dithiosalicylsäure.

Vom 28. Januar 1888 ab.

Ausgelegt d. 1. October 1888. — Ertheilt d. 9. Januar 1889.

Die Darstellung dieses neuen Körpers geschieht einfach durch Erhitzen molecularer Mengen Salicylsäure und Chlor-, Brom- oder Jodschwefel. Der Process verläuft wie folgt:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO\,OH\end{matrix} + S_2Cl_2$$

$$= 2\,HCl + \begin{matrix} S - C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH \\ COOH\end{matrix} \\ | \\ S - C_6H_3\begin{matrix}COOH. \\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix}$$

Erhitzt man gleiche Molecüle Salicylsäure und Chlorschwefel längere Zeit auf 120 bis 150° C., so entweicht Salzsäure in Strömen und nach beendigter Entwickelung löst sich die hellgelbe harzige Schmelze in Sodalösung auf, ohne einen nennenswerthen Rückstand von Schwefel zu hinterlassen. Die dunkelgelbe Lösung enthält bei vollständiger Einwirkung keine Salicylsäure mehr, und es wird aus derselben durch Salzsäure eine neue schwefelhaltige Säure als harzige strohgelbe Masse ausgefällt. Die neue Säure bildet getrocknet eine hellgelbe Masse, welche leicht harzartig schmilzt. Sie löst sich leicht in Sprit, Benzol und Eisessig auf. Ihr Natriumsalz fällt durch Kochsalz aus concentrirter, wässeriger Lösung als krystallinischer helleigelber Niederschlag aus und bildet, wenn die Lösung eingetrocknet wird, eine grünlichgelbe lockere Masse, welche sich leicht zu einem hellgelben Pulver zerreiben lässt. Die Dithiosalicylsäure soll an Stelle von Salicylsäure Verwendung finden, sowie auch zur Dar-

stellung neuer Salicylsäureabkömmlinge dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dithiosalicylsäure, darin bestehend, dass Salicylsäure mit Chlorschwefel oder Bromschwefel oder Jodschwefel auf 120—150° C. erhitzt wird.

A. P. 416318 (Baum)

No. 51710. Kl. 12. Dr. F. v. HEIDEN Nachf. in RADEBEUL bei DRESDEN.

Verfahren zur Trennung der beiden nach dem Patent No. 46413 darstellbaren isomeren Dithiosalicylsäuren.

Zusatz zu No. 46413 vom 28. Januar 1888.

Vom 14. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 2. December 1889. — Ertheilt d. 12. März 1890.

Die nach dem Hauptpatent darstellbare Dithiosalicylsäure ist ein Gemenge zweier Isomeren, welche sich leicht in Form ihrer Salze, z. B. der Natriumsalze, trennen lassen.

So fällt z. B. bei dem Fällen mit Kochsalz ein grosser Theil des schwerer löslichen Salzes der Dithiosalicylsäure I aus, während das Salz der Dithiosalicylsäure II mit wenig Salz I verunreinigt in Lösung bleibt.

Am vollständigsten gelingt die Trennung durch Behandlung des trocknen Natriumsalzes der rohen Dithiosalicylsäure mit kochendem Spiritus.

Letzterer löst nur das auch in Wasser leichter lösliche dithiosalicylsaure Natrium II, während das schwerer lösliche Natriumsalz I als schwefelgelbes Pulver zurückbleibt. Die Mutterlauge ergiebt eingedampft das Salz II als eine grauweisse Masse, welche in Wasser äusserst leicht löslich und hygroskopisch ist.

Die beiden Säuren unterscheiden sich hauptsächlich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze, sowie durch das Aeussere der Säuren selber. Die Säure I fällt aus der Lösung ihrer Salze durch Säuren als ein schwefelgelbes leichtflüssiges Harz, welches bei 150° C. zu einem leicht zerreiblichen schwefelgelben Pulver eintrocknet. Die Säure II dagegen fällt aus dieser Lösung als weisse, flockige Masse, die schon bei 100° zu einer weissen, leicht zerreiblichen Masse wird. Die getrennten Salze haben verschiedene physiologische Wirkungen und sollen beide als Medicamente Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Trennung der beiden nach dem Patent No. 46413 darstellbaren isomeren Dithiosalicylsäuren:

1. Durch Fällen des schwerer löslichen Dithiosalicylates I mit Kochsalz aus den Lösungen der Salze der rohen Säure;
2. durch Behandlung der Natriumsalze mit Spiritus.

Methylenblau

vergl. B. I. S. 241.

Veränderungen in der Patentliste.

D. R. P.	Erloschen:	
25150. S. 252.	October 1889.	Dr. Bernthsen. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe.
31852. S. 251.	October 1889.	Ewer & Pick. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe vermittelst Elektrolyse.

P. A. B.	Ertheilt:	Patentanmeldung B. 7743. Kl. 22. S. 257.
7743. D. R. P. 45839.	14. November 1888.	Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in Methylenblau.

Die Fabrication des Methylenblaus erfolgt gegenwärtig ausschliesslich nach dem von Ulrich entdeckten (D. R. P. 38573, 39757) von Bernthsen vervollkommneten und aufgeklärten Verfahren, von dem schon im ersten Bande, S. 244 eine kurze Skizze gegeben wurde. Die hierbei stattfindenden Reactionen sind seitdem von Bernthsen in einer umfangreichen erschöpfenden Arbeit, Ann. 251 S. 1, beschrieben und in theoretischer Hinsicht völlig klargelegt, die technische Ausführung, die in den nachstehenden Patenten niedergelegt ist, so ausgearbeitet, dass die bisherigen Methoden D. R. P. 1886 und 24125 (Aethylenblau) verlassen wurden. Obwohl nach dem Verfahren auch andere Thioninfarbstoffe dargestellt werden können, ist das Methylenblau noch immer der bei weitem wichtigste Farbstoff dieser Gruppe, welche erst ganz kürzlich durch die Darstellung einer Disulfosäure des Diäthyldibenzylthionins technisch erweitert wurde. Dieselbe bildet sich in bekannter Weise aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure und wird als rein grünblauer Wollfarbstoff unter der Bezeichnung Thiocarmin von Cassella & Co. in den Handel gebracht.

Die Anordnung der Patente dieser Gruppe ist folgende:

D. R. P. 45839. 47374.	Badische Anilin- und Sodafabrik.	Darstellung von Methylenblau.
46805. 47345.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.	
46938.*	Dr. E. Lellmann. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung blauer etc. Farbstoffe aus p-Amidophenylpiperidin.	
P. A. C. 3264.	L. Cassella & Co. Darstellung von Sulfosäuren substituirter Thionine.	

No. 45839. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in Methylenblau.

Vom 7. Juni 1887 ab.

Ausgelegt d. 20. October 1887. — Ertheilt d. 14. November 1888.

Das Verfahren gründet sich auf folgende neue Thatsachen:

1. Wird das bei dem Methylenblau-Verfahren (Patent No. 1886) als Nebenproduct entstehende Methylenroth in saurer Lösung mit Zinkstaub, Schwefelwasserstoff oder ähnlichen Reductionsmitteln behandelt oder mit Anilin versetzt, so tritt bekanntlich Entfärbung ein. (Berichte XII, 594. Annalen 230, S. 165.)

Die Untersuchung der entfärbten Lösungen hat nun ergeben, dass im ersten Falle das Mercaptan des p-Amidodimethylanilins:

$$C_6H_3\begin{cases} N(CH_3)_2 & (4) \\ SH & (2) \\ NH_2 & (1) \end{cases} = C_8H_{12}N_2S$$

sich bildet, und dass im zweiten Falle, also durch Alkali, eine Base von der Zusammensetzung:

$$(C_8H_{11}N_2S)_2$$

das „Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans“ und eine Säure von der Formel:

$$C_8H_{11}N_2S(SO_2H)$$

die „p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure“ entstehen, welche im Nachstehenden kurz als „Sulfid“ und als „Sulfonsäure“ bezeichnet werden sollen.

2. Es hat sich ferner gezeigt, dass dieselbe Sulfonsäure sich bildet, wenn das rothe, auf Salzsäurezusatz farblos werdende Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins (Patentschrift No. 1886, 3. Operation, Berichte XII, 2071) mit unterschwefliger Säure zusammentrifft.

Der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N(CH_3)_2Cl \\ | \\ NH \end{matrix}\right. + S_2O_3H_2$$
$$= C_8H_{11}N_2S_2O_3H + HCl.$$

3. Die Sulfonsäure lässt sich durch Reduction mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung in das Mercaptan und durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien in das Sulfid umwandeln. Andererseits geht das Sulfid durch schweflige Säure glatt in die Sulfonsäure und durch Wasserstoffaufnahme in das Mercaptan über.

4. Die genannten neuen Schwefelderivate des p-Amidodimethylanilins besitzen dieselbe grosse Reactionsfähigkeit wie das p-Amidodimethylanilin selbst und theilen insbesondere mit diesem die Eigenschaft, bei gemeinsamer Oxydation mit Aminen und Phenolen in Derivate des Diphenylamins überzugehen, welche sich aber von den bekannten durch ihren Schwefelgehalt und ihre Neigung auszeichnen, sich in Leukoverbindungen oder Farbstoffe der Methylenblaugruppe umzulagern.

Wird z. B. das Mercaptan in molecularem Verhältniss mit Dimethylanilin in kalter und neutraler oder nur freie Essigsäure enthaltender Lösung oxydirt, so bildet sich ein in Wasser mit grüner Farbe löslicher Farbstoff, das Tetramethylindaminsulfid, dessen Lösung allmählich beim Stehen in der Kälte und schnell beim Erwärmen die bekannte Färbung der Methylenblaulösungen annimmt.

Aehnlich verhalten sich Diäthylanilin und analoge tertiäre Basen; auch Phenole, sowie primäre und secundäre Amine reagiren in gleicher Weise. So z. B. entsteht durch gemeinsame Oxydation des Mercaptans oder des Sulfids mit dem Phenol ein Schwefelderivat des „Phenolblau“, welches sich leicht in Methylenviolett umlagert.

Diese im Vorstehenden kurz geschilderten Bildungsweisen und Eigenschaften des Mercaptans, des Sulfids und der Sulfonsäure sind bei einer Reihe von Paradiaminen als typisch erkannt worden.

Im vorliegenden Falle beschränken sich die Erfinder zunächst auf die Verwerthung

derselben zu einer neuen Darstellungsweise des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin und aus dem Methylenroth.

I. Darstellung des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin.

Das Verfahren zerfällt in vier Operationen, welche getrennt vorgenommen oder in nachstehender Weise mit einander combinirt werden können:

1. Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure,
2. Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das p-Amidodimethylanilinmercaptan bezw. in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans,
3. Darstellung des Tetramethylindaminsulfids,
4. Umwandlung dieses wasserlöslichen grünen Farbstoffes in Methylenblau.

1. Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure.

Die Sulfonsäure bildet sich, wie bereits erwähnt, beim Zusammentreffen von zwei sehr unbeständigen und reactionsfähigen Verbindungen, der unterschwefligen Säure und dem rothen Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins. Es müssen daher anderweitige, das Resultat beeinflussende Umsetzungen dieser Körper durch das Verfahren möglichst ausgeschlossen werden.

Aus diesem Grunde darf man zunächst die zur Bildung des rothen Oxydationsproducts erforderliche Sauerstoffmenge — 1 Atom — nicht überschreiten. Bei einer weitergehenden Oxydation des Paradiamins entstehen violette oder blaue Farbstoffe, welche zur Darstellung der Sulfonsäure untauglich sind. Man muss ferner die Gegenwart oder das Auftreten von freier Schwefel- oder Salzsäure bei der Oxydation vermeiden, da diese sehr schnell zersetzend wirken.

Die kurze Existenzdauer der unterschwefligen Säure erschwert die Anwendung derselben in völlig freiem Zustande. Man erhält aber sehr befriedigende Resultate, wenn man sie in Form ihrer stark sauer reagirenden und dennoch beständigen Thonerde- oder Chromoxydverbindungen auf das rothe Oxydationsproduct einwirken lässt.

Zweckmässig verfährt man daher wie folgt:

In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 kg neutralem (dimethylanilinfreiem) p-Amidodimethylanilinsulfat (Berichte XVI, 2235) in 100 l Wasser lässt man eine auf 10° abgekühlte Lösung von 5,5 kg Kaliumdichromat in 60 l Wasser und 18 l Essigsäure von 50 % unter fortwährendem Umrühren möglichst schnell in feinem Strahl einfliessen. Die Bildung des Oxydationsproductes tritt momentan ein, und bald scheidet sich dasselbe in Gestalt feiner bronceglänzender Krystallnädelchen ab. Am Schlusse der Operation ist ein Krystallbrei entstanden, von dem sich eine Probe in vielem Wasser mit rein rother Farbe lösen muss.

Man setzt dann sofort eine aus 22 kg Natriumhyposulfit, 27 kg krystallisirtem Thonerdesulfat und 70 l Wasser frisch bereitete Lösung von unterschwefligsaurer Thonerde hinzu und rührt anhaltend. Nach kurzer Einwirkung bei einer Temperatur von 10—20° C. geht der Krystallbrei allmählich in Lösung, und aus der klaren oder nahezu klar gewordenen und nur schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich bald die Sulfonsäure in glänzenden schweren Kryställchen ab, deren Menge sich bei mehrstündigem Stehen und Abkühlen der Mischung auf 0° beträchtlich vermehrt. Man filtrirt dann und reinigt die Säure durch Auflösen in kalter verdünnter Sodalösung, Filtriren und Ausfällen mit Essigsäure.

In obiger Vorschrift lässt sich das Sulfat durch das Acetat, Chlorhydrat oder andere neutrale Salze des p-Amidodimethylanilins ersetzen. Wendet man die chlorzinkhaltige Lösung seines Chlorhydrats an, welche man nach dem Verfahren des Patentes No. 1886 aus dem mittelst Natriumnitrits dargestellten salzsauren Nitrosodimethylanilin durch Reduction mit Zinkstaub erhält, so muss man dieselbe zuvor mit Soda neutralisiren oder mit Natriumacetat umsetzen.

Man kann ferner das nach der vorstehenden Methode oder vermittelst anderer Oxydationsmittel dargestellte rothe Oxydationsproduct unmittelbar nach seiner Darstellung abfiltriren, pressen und dann in die Lösung der genannten Thonerde- oder Chromoxydhyposulfite eintragen.

Statt des Thonerdesulfats lassen sich alle löslichen Thonerde- und Chromoxydsalze verwenden.

Schliesslich kann man die Operation auch in der Weise ausführen, dass man die vorgeschriebene Menge der Kaliumdichromatlösung in die zuvor gemischten, stark sauer reagirenden Lösungen des p-Amidodimethylanilinsalzes und des Thonerde- bezw. Chromoxydhyposulfits schnell einlaufen lässt.

Bei Anwendung des genannten Oxydationsmittels, welches an sich langsam auf Hyposulfite einwirkt, eilt dann die Bildung des rothen Oxydationsproductes der Oxydation der unterschwefligen Säure voran.

Die in der angegebenen Weise erhaltene p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure krystallisirt in farblosen, meist schwach gräulich oder bläulich gefärbten, harten, glänzenden Krystallen, welche sich in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in verdünnten kaustischen oder kohlensauren Alkalien lösen. Mineralsäuren erhöhen die Löslichkeit der Säure in Wasser.

Mit Eisenchlorid entsteht in der wässerigen, sehr verdünnten Lösung eine prächtig purpurrothe, gegen Salzsäure unbeständige Färbung.

2. Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das p-Amidodimethylanilinmercaptan bezw. in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans.

a) Die Darstellung des Mercaptans aus der Sulfonsäure beruht auf der Abspaltung der Sulfogruppe unter gleichzeitiger Wasserstoffaufnahme. Dieser Reductionsvorgang findet, wie vorstehend bemerkt, bei der Behandlung der Sulfonsäure mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung statt. Aber auch andere Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, bewirken eine gleiche Umwandlung.

Zur Darstellung des Mercaptans in der Form eines haltbaren Zinksalzes verfährt man zweckmässig folgendermassen:

10 kg Sulfonsäure werden in 200 l Wasser und 90 kg concentrirter Salzsäure von 1,18 spec. Gew. gelöst; dann werden, mit Vermeidung von zu starker Temperaturerhöhung, nach und nach 18 kg Zinkstaub oder so viel dieses Reductionsmittels eingetragen, dass schliesslich das die Reduction begleitende Auftreten von Schwefelwasserstoff in eine lebhafte Wasserstoffentwickelung übergeht. Man filtrirt dann, verjagt aus dem Filtrat den noch gelösten Schwefelwasserstoff durch kurzes Aufkochen, kühlt ab, neutralisirt nahezu durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlauge und setzt Natriumacetat hinzu, bis durch dasselbe in einer filtrirten Probe keine fernere Fällung mehr eintritt. Der reichlich entstandene Niederschlag des Mercaptanzinksalzes wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. Im trockenen Zustande bildet dieses Zinksalz ein feines, weisses, meist aber schwach blau oder grün gefärbtes Pulver.

Das p-Amidodimethylanilinmercaptan besitzt sowohl basische als auch schwach saure Eigenschaften, wie bereits aus der Beschreibung seiner Darstellung hervorgeht. Seine Verbindungen mit Säuren sind farblos und äusserst leicht in Wasser löslich. An der Luft oxydirt es sich schnell zu dem Sulfid, und bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, in saurer Lösung oxydirt, bildet es Methylenroth.

Eine schwefelwasserstofffreie, schwach salzsaure und stark verdünnte wässerige Lösung des Mercaptans zeigt auf Zusatz sehr geringer Mengen von Eisenchlorid zunächst eine schwach blaue Färbung, welche darauf schnell und charakteristisch in ein missfarbiges Violettbraun umschlägt, das seinerseits unbeständig ist. Concentrirtere Lösungen werden durch allmäligen Zusatz von Eisenchlorid schliesslich blau gefärbt und gefällt.

b) Die Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans erfolgt, wie bereits erwähnt, durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien. Bei diesem Vorgange findet Abspaltung von schwefliger Säure statt.

So scheidet sich z. B. aus einer mit stark überschüssigem Natronhydrat bereiteten Lösung des sulfonsauren Natrons (10 kg Sulfonsäure, 20 l Natronlauge, 1,24 spec. Gew., 50 l Wasser) beim 24stündigen Stehen in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen das Sulfid ab. Ammoniak wirkt ähnlich, aber weniger energisch.

Die Spaltung durch Säuren erläutert folgendes Beispiel:

10 kg Sulfonsäure werden in 220 l Wasser und 34 kg Salzsäure von 1,142 spec. Gew. gelöst und während ungefähr einer Stunde

oder bis zum Aufhören der Schwefligsäure-Entwickelung auf 100° C. erhitzt. Aus der filtrirten und erkalteten, meist schwach grün gefärbten Lösung des chlorwasserstoffsauren Sulfids scheidet sich dann die neue Base beim Uebersättigen mit einem Alkali oder mit Natriumacetat als ein bei starker Abkühlung erstarrendes Oel aus.

Zur völligen Reinigung des so erhaltenen Sulfids kann man seine Eigenschaft benutzen, sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Lösungsmitteln zu lösen und diesen Lösungen durch Säuren wieder entzogen zu werden. Man extrahirt daher z. B. die mit Alkali übersättigte Sulfidlösung direct mit Aether, behandelt die ätherischen Extracte wiederholt mit entwässertem Chlorcalcium, bis dieses sich nicht mehr blau oder grün färbt, und schüttelt die nunmehr rein gelb gefärbten Sulfidlösungen mit den erforderlichen Mengen von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure etc. aus. Auf diesem Wege erhält man die entsprechenden Salze des Sulfids in fester Form. Dieselben zeigen, mit Ausnahme des Pikrats und Rhodanats, keine Neigung zum Krystallisiren und nehmen leicht eine grünliche Färbung an.

Aus den Auflösungen der gereinigten Sulfidsalze wird das Sulfid als ein lebhaft gelber, aus Oeltröpfchen bestehender Niederschlag durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze ausgefällt. In wässeriger schwefliger Säure tritt zunächst Lösung und dann schnelle Umwandlung des Sulfids in Sulfonsäure ein, welche sich in farblosen Krystallen ausscheidet.

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Sulfid schnell zum Mercaptan reducirt. Schwefelwasserstoff wirkt in gleicher Weise.

Wässerige und verdünnte Lösungen der Sulfidsalze nehmen auf Zusatz von Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Mercuronitrat und ähnlichen Oxydationsmitteln eine intensive Rothfärbung an, welche gegen Salzsäure beständig ist.

3. Darstellung des Tetramethylindaminsulfids.

$(2\,C_{16}\,H_{20}\,N_3\,SCl + Zn\,Cl_2)$.

Wie bereits kurz erwähnt, bildet sich bei der gemeinsamen Oxydation gleicher Molecüle p-Amidodimethylanilinmercaptan und Dimethylanilin ein in Wasser mit grüner Farbe löslicher Farbstoff, der zum Hinweis auf seinen Ursprung als Tetramethylindaminsulfid bezeichnet wurde. Ein Farbstoff von denselben Eigenschaften entsteht bei der gleichen Behandlung des Sulfids, nur ist in diesem Falle eine geringere Menge des Oxydationsmittels zur Farbstoffbildung erforderlich. In nachstehenden Beispielen wird die Darstellung dieses Farbstoffes aus dem Mercaptan und aus dem Sulfid beschrieben.

a) Darstellung aus dem p-Amidodimethylanilinmercaptan.

10 kg Mercaptanzinksalz und 6 kg Dimethylanilin werden in 16 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 400 l Wasser gelöst.

In die mit Natriumacetat bis zur bleibenden Trübung versetzte und dann mit Essigsäure wieder aufgehellte, auf 0° abgekühlte Lösung lässt man darauf eine Lösung von 10 kg Kaliumdichromat in 150 l Wasser unter beständigem Rühren einlaufen und salzt dann den entstandenen grünen Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz und Chlorzink aus. Der Niederschlag wird filtrirt, gepresst und bei möglichst niederer Temperatur getrocknet. Im trockenen Zustande bildet der Farbstoff ein dunkelblaugrünes Pulver, welches sich leicht und vollständig in kaltem Wasser mit grüner Farbe löst. Diese Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt und gefällt. Auf Tanninbeize fixirt sich der Farbstoff mit grüner Farbe.

b) Darstellung aus dem Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans.

Das aus 10 kg Sulfonsäure nach einer der vorstehend angegebenen Methoden dargestellte Sulfid und 5 kg Dimethylanilin werden mit der zur Bildung ihrer neutralen Chlorhydrate erforderlichen Menge Salzsäure in 350 l Wasser gelöst. Die mit Natriumacetat und Essigsäure, wie oben, versetzte Lösung wird dann in der Kälte mit einer Auflösung von 4 kg Kaliumdichromat in 60 l Wasser oxydirt. Die fernere Behandlung und die Eigenschaften des auf diese Weise gebildeten Farbstoffes sind die vorstehend beschriebenen.

4. Umwandlung des Tetramethylindaminsulfids in Methylenblau.

Die Lösungen des grünen Farbstoffes zeigen den bereits erwähnten Farbenum-

schlag in die bekannte Nüance des Methylenblaus schon bei 1—2 tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade und fast sofort beim Aufkochen. Auch die auf der Faser durch Färben oder Drucken fixirte Tanninverbindung des grünen Farbstoffes geht beim Dämpfen schnell und charakteristisch in eine Methylenblaufärbung über.

Zur Darstellung des Methylenblaus aus dem Tetramethylindaminsulfid ist es daher nur erforderlich, die Lösung des letzteren während kurzer Zeit bis zum Kochen zu erhitzen und das Methylenblau dann auf bekannte Weise durch Kochsalz und Chlorzink abzuscheiden oder anderweitig aufzuarbeiten.

Zur Darstellung des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin combinirt man zweckmässig die beschriebenen 4 Operationen in der angegebenen Reihenfolge und ohne Abscheidung oder weitere Reinigung der Zwischenproducte (Mercaptan bezw. Sulfid, grüner Farbstoff).

Man reducirt daher entweder die Sulfonsäure zum Mercaptan oder wandelt sie durch Behandlung mit Natronlauge bezw. durch Erhitzen mit Salzsäure in das Sulfid um, stellt dann neutrale oder nur freie Essigsäure enthaltende Salzlösungen dieser Producte dar, setzt ein neutrales Dimethylanilinsalz in molecularem Verhältniss hinzu, oxydirt die gemischten Salzlösungen zu dem wasserlöslichen grünen Farbstoff und beendigt die Methylenblaubildung dann durch kurzes Aufkochen oder längeres Stehenlassen der grünen Farbstofflösung.

II. Darstellung von Methylenblau aus Methylenroth.

Die am Eingang erwähnte Thatsache, dass die durch Reductionsmittel entfärbten Methylenrothlösungen als wesentlichen Bestandtheil das p-Amidodimethylanilinmercaptan enthalten, lässt sich mit Hinzunahme der im Vorstehenden geschilderten Eigenschaften dieses Schwefelderivates zu einer Ueberführung von Methylenroth in Methylenblau verwerthen.

Man verfährt z. B. in der Art, dass man die in üblicher Weise mit Zinkstaub reducirten, farblosen und stark sauren Methylenrothlaugen der Methylenblaufabrikation durch einen Luftstrom von Schwefelwasserstoff befreit, filtrirt und dann durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch oder Natronlauge und schliesslich von Sodalösung nahezu neutralisirt. Der sich ausscheidende, schwach bläulich gefärbte, feinflockige Niederschlag enthält dann neben Leukoverbindungen das Zinksalz des Mercaptans. Man filtrirt, löst das Zinksalz in verdünnter Salzsäure, setzt die durch eine Vorprobe ermittelte, zur Bildung des Tetramethylindaminsulfids erforderliche Menge einer neutralen Dimethylanilinchlorhydratlösung hinzu, und verfährt im Uebrigen bezüglich der Darstellung des grünen Farbstoffes und dessen Umwandlung in Methylenblau, wie dies in der vorstehend beschriebenen dritten und vierten Operation des Methylenblauverfahrens näher angegeben ist.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, darin bestehend, dass man auf das in Wasser mit rother Farbe lösliche Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins unterschweflige Säure in freiem Zustande oder in der Form ihrer Thonerde- oder Chromoxydverbindungen in der Art einwirken lässt, dass man entweder zuerst dieses rothe Oxydationsproduct darstellt, in Wasser suspendirt oder löst, und dann unterschweflige Säure oder ihre genannten Verbindungen (bezw. ein anderes Hyposulfit und die zu dessen Umsetzung erforderliche Menge einer stärkeren Säure oder eines löslichen Thonerde- bezw. Chromoxydsalzes) zusetzt, oder indem man zuerst die wässerige und neutrale Lösung eines p-Amidodimethylanilinsalzes mit einer Lösung von unterschwefliger Säure oder einer ihrer genannten Thonerde- oder Chromoxydverbindungen mischt und dann in diese gemischte Lösung sofort die zur Bildung des rothen Oxydationsproductes erforderliche Menge einer Chromatlösung (entsprechend der Oxydationswirkung von 1 Atom Sauerstoff) schnell einfliessen lässt.
2. Verfahren zur Darstellung des Bisulfids des p-Amidodimethylanilinmercaptans, darin bestehend, dass man entweder eine alkalische Lösung der p-Amido-

dimethylanilinthiosulfonsäure mit überschüssigem Alkalihydrat oder Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur bis zur beendigten Abscheidung des Bisulfids stehen lässt, oder indem man eine Auflösung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis zum Aufhören der Schwefligsäure-Entwickelung erhitzt und aus der so erhaltenen sauren Lösung das Bisulfid durch Uebersättigen mit einem Alkali abscheidet.

3. Verfahren zur Darstellung von p-Amidodimethylanilinmercaptanlösungen, darin bestehend, dass man entweder die p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure oder das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans in saurer oder alkalischer Lösung mit Reductionsmitteln (Zinkstaub oder Schwefelwasserstoff) behandelt.
4. Verfahren zur Abscheidung des p-Amidodimethylanilinmercaptans aus seinen Lösungen, darin bestehend, dass man dieselben neutralisirt und das Mercaptan in Form eines in Wasser und verdünnter Essigsäure nahezu unlöslichen Zinksalzes ausfällt.
5. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen grünen Farbstoffes (Tetramethylindaminsulfid), darin bestehend, dass man neutrale oder schwach essigsaure Lösungen des p-Amidodimethylanilinmercaptans oder des Bisulfids des p-Amidodimethylanilinmercaptans mit der neutralen Lösung eines Dimethylanilinsalzes in molecularem Verhältniss mischt, dann durch ein lösliches Chromat oxydirt und den so entstandenen grünen Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz oder Chlorzink abscheidet.
6. Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, darin bestehend, dass man die wässerigen Lösungen des grünen Farbstoffes (Patentanspruch 5.) kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt oder bei gewöhnlicher Temperatur bis zum vollendeten Farbenumschlag stehen lässt und dann durch Kochsalz oder Chlorzink ausfällt.
7. Verfahren zur Umwandlung von Methylenroth in Methylenblau, darin bestehend, dass man die durch Reductionsmittel (Zinkstaub oder Schwefelwasserstoff) entfärbten sauren Methylenrothlösungen nach Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffes und event. Zusatz von Chlorzink so weit neutralisirt, dass sich das Zinksalz des p-Amidodimethylanilinmercaptans abscheidet und dann letzteres nach den Verfahren der Patentansprüche 5. und 6. in Methylenblau umwandelt.

E. P. 1888 No. 10314.

No. 47374. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe.

Zusatz zu No. 45839.

Vom 21. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 10. December 1888. — Ertheilt d. 3. April 1889.

I. Supersulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans.

Das im Hauptpatent genannte „Sulfid" des p-Amidodimethylanilinmercaptans kann, ausser nach den daselbst beschriebenen Verfahren, auch besonders leicht durch Zusatz von Schwefelammonium und anderen Schwefelalkalien zu einer alkalischen Lösung der Thiosulfonsäure des p-Amidodimethylanilins, so lange noch eine Abscheidung erfolgt, dargestellt werden. Dasselbe liefert beim Stehen seiner der Luft ausgesetzten, mässig concentrirten Lösungen in Benzol oder in anderen indifferenten Lösungsmitteln eine Krystallisation von dünnen Prismen oder langen Nadeln einer gelben Verbindung,

welche aus Benzol, Aether u. s. w. umkrystallisirt werden kann und bei ca. 97° schmilzt. Diese feste Verbindung ist in den genannten Lösungsmitteln, auch in Alkohol und Chloroform leicht, in Petroläther schwer löslich. Sie unterscheidet sich vom Mercaptan des p-Amidodimethylanilins oder dem im Hauptpatent beschriebenen öligen „Sulfid" dadurch, dass sie:

1. schwefelreicher als das Mercaptan oder das reine zugehörige Bisulfid ist;
2. mit Eisenchlorid in verdünnter salzsaurer Lösung eine prächtig purpurrothe Färbung liefert, welche von gebildetem Methylenroth herrührt;
3. mit Dimethylanilin zusammen oxydirt, gleichfalls dieses Roth, hingegen kein grünes schwefelhaltiges Indamin giebt.

Durch nascirenden Wasserstoff wird sie unter Schwefelwasserstoffentwickelung in das Mercaptan bezw. das indaminbildende ölige „Sulfid" übergeführt. Mit schwefliger Säure vereinigt sie sich unter Schwefelabscheidung zur Thiosulfonsäure.

Zum Unterschiede von dem „Sulfid" des Hauptpatentes soll diese krystallisirte Verbindung daher als „Supersulfid" des p-Amidodimethylanilinmercaptans bezeichnet werden.

II. Zur Darstellung von Schwefelderivaten des p-Amidodiäthylanilins geht man zweckmässig von der Chlorzinkverbindung dieses Körpers aus, welche man z. B. nach dem Nitrosiren des Diäthylanilins und Reduction der Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und Salzsäure durch vorsichtigen Zusatz von Soda in farblosen Krystallblättchen abscheiden kann.

a) Zur Ueberführung in die Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure $C_{10}H_{16}N_2S_2O_3$ verfährt man z. B. wie folgt:

12 kg Amidodiäthylanilinchlorzink werden in 90 l Wasser eingetragen, 25 kg Thonerdesulfat zugegeben, sodann eine Lösung von 20 kg Natriumhyposulfit in 70 kg Wasser hinzugefügt und zu dieser Mischung 3 kg Kaliumbichromat, gelöst in 30 l Wasser, langsam in der Kälte unter Umrühren einlaufen gelassen. Das durch Oxydation des Diamins entstehende rothe Oxydationsproduct tritt fast sofort in Reaction, die Lösung nimmt bald eine graugrüne Färbung an und scheidet die diäthylirte Sulfonsäure in harten Kryställchen ab, deren Menge sich beim Stehen in der Kälte bedeutend vermehrt. Man reinigt dieselbe analog wie die dimethylirte Verbindung und erhält sie so in farblosen, meist schwach bläulich oder grünlich gefärbten, harten, glänzenden Kryställchen, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich sind. Sie ist der Amidodimethylanilinthiosulfonsäure sehr ähnlich und entspricht ihr auch im chemischen Verhalten. Die Reactionen mit Eisenchlorid, Bichromat etc. sind bei beiden Säuren fast genau gleich.

b) Zur Darstellung des Amidodiäthylanilinmercaptans $C_{10}H_{16}N_2S$ ersetzt man in dem Verfahren 2a. des Hauptpatentes die dort angegebene Menge Amidodimethylanilinthiosulfonsäure durch 11,2 kg der diäthylirten Thiosulfonsäure. Das Zinksalz dieses Mercaptans bildet ein feines weisses, meist aber schwach grau oder blau gefärbtes Pulver, welches dem Amidodimethylanilinmercaptanzink durchaus ähnlich ist und auch dessen charakteristische Reaction mit Eisenchlorid zeigt.

c) Zur Darstellung des correspondirenden „Sulfids" ersetzt man in dem entsprechenden Verfahren des Hauptpatentes die dort angegebene Menge der dimethylirten Sulfonsäure durch 11,2 kg Amidodiäthylanilinsulfonsäure.

Das Amidodiäthylanilinsulfid ist ein gelbes, dem Amidodimethylanilinsulfid sehr ähnliches Oel von fast identischen Reactionen. Es unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass seine Benzollösung beim Stehen an der Luft keine gelben Krystalle abscheidet. Das Pikrat ist ein gelbes krystallinisches Pulver.

III. a) Ersetzt man bei der Darstellung des grünen wasserlöslichen Indamins nach Verfahren 3a. oder 3b. des Hauptpatentes das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, so erhält man ein gemischtes Indamin.

Zur Darstellung dieses Dimethyldiäthylindaminsulfids $C_{18}H_{23}N_3S$ wird z. B. das aus 5 kg Amidodimethylanilinthiosulfonsäure dargestellte „Sulfid" nebst 3 kg Diäthylanilin in der zur Bildung ihrer neutralen Chlorhydrate erforderlichen Menge Salzsäure und 175 l Wasser gelöst, mit Natriumacetat bis zum Auftreten einer bleibenden schwachen Trübung versetzt und unter Umrühren mit einer Lösung von 5 kg Kaliumbichromat in 75 l Wasser kalt oxydirt, worauf mit Koch-

salz und Chlorzink das Indaminsulfid ausgefällt wird. Es muss nach dem Pressen bei möglichst niedriger Temperatur und wegen seiner leichten Veränderlichkeit möglichst schnell getrocknet werden. Das Dimethyldiäthylindaminsulfid bildet ein braunes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit tief blaugrüner Farbe löst und durch Kochen mit Salzsäure zerstört wird.

b) Ersetzt man ferner in obiger Vorschrift IIIa) das Diäthylanilin durch 2,5 kg o-Toluidin, so erhält man in völlig analoger Weise das Dimethyltoluindaminsulfid $C_{15}H_{17}N_3S$ als einen grünen, auf gebeizter Baumwolle fixirbaren unbeständigen Farbstoff, der sich in Wasser leicht mit blaugrüner Farbe löst.

c) Ersetzt man weiter im Verfahren 3a. oder 3b. des Hauptpatentes das Mercaptan oder „Sulfid" des Amidodimethylanilins durch die äquivalenten Mengen der entsprechenden Derivate des Amidodiäthylanilins, so erhält man bei Combination mit Dimethylanilin das Diäthyldimethylindaminsulfid $C_{18}H_{23}N_3S$, eine von der Tetramethyl- und der Dimethyldiäthylverbindung (welch letztere isomer ist) kaum zu unterscheidende Substanz.

d) Analog erhält man, wenn man in c wiederum das Dimethylanilin durch Diäthylanilin ersetzt, das Tetraäthylindaminsulfid $C_{20}H_{27}N_3S$, und

e) wenn man es gegen o-Toluidin austauscht, das Diäthyltoluindaminsulfid $C_{17}H_{21}N_3S$, beides Substanzen, welche den vorigen Indaminsulfiden sehr ähnlich sind.

IV. Die oben unter III a bis e beschriebenen grünen wasserlöslichen Indamine können alle leicht in dem Methylenblau analoge Farbstoffe umgewandelt werden, wenn man ihre wässerigen Lösungen einige Tage stehen lässt oder kürzere Zeit erwärmt. Man erhält so:

aus IIIa oder c das Dimethyldiäthylthioninchlorid $C_{18}H_{22}N_3SCl$;
aus IIIb das Dimethyltoluthionin (salzsaures Salz) $C_{15}H_{16}N_3SCl$;
aus IIId das Tetraäthylthioninchlorid $C_{20}H_{26}N_3SCl$;
aus IIIe das Diäthyltoluthionin (salzsaures Salz) $C_{17}H_{20}N_3SCl$.

Diese Farbstoffe bilden schön broncegrüne krystallinische oder auch kupferrothe, nicht deutlich krystallinische Pulver, welche sich in Wasser mit blauer (die Toluthioninfarbstoffe mit violettblauer) Farbe lösen und dem Methylenblau sehr ähnlich sind. Der Eintritt des Aethyls an Stelle des Methyls bedingt eine grünlichere, das Fehlen von Alkylen bei den Toluthioninfarben eine violettere Farbennüance.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines in gelben Nadeln oder Prismen krystallisirenden Supersulfids des Amidodimethylanilinmercaptans, darin bestehend, dass das nach dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 2.) bezw. durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf die Thiosulfonsäure des Amidodimethylanilins (Mercaptansulfonsäure) erhaltene „Sulfid" in Benzol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln desselben gelöst und der Luft ausgesetzt wird.
2. Verfahren zur Darstellung der Thiosulfonsäure des p-Amidodiäthylanilins, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 1.) verwendeten p-Amidodimethylanilins letzteres durch die äquivalente Menge von p-Amidodiäthylanilin ersetzt wird.
3. Verfahren zur Umwandlung der Thiosulfonsäure des p-Amidodiäthylanilins in das entsprechende „Sulfid" bezw. Mercaptan, sowie zur Abscheidung des letzteren in Form seines Zinksalzes, darin bestehend, dass man die „Sulfonsäure" in dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentansprüche 2. 3. und 4.) durch die p-Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure ersetzt.
4. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, grünen schwefelhaltigen Indaminen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 5.) Dimethylanilin durch die äquivalenten Mengen von Diäthylanilin bezw. von o-Toluidin ersetzt.
5. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, grünen, schwefelhaltigen Indaminen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 5.) einerseits an Stelle des Mercaptans oder „Sulfids" des p-Amidodimethylanilins die entsprechenden Derivate des p-Amidodiäthylanilins und andererseits entweder Dimethyl-

anilin oder die äquivalente Menge von Diäthylanilin bezw. von o-Toluidin verwendet.

6. Verfahren zur Darstellung von blauen bezw. grün- oder violettblauen Analogen des Methylenblaus, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 6.) das „Mercaptan des Dimethylphenylengrüns" durch die in vorstehenden Patentansprüchen 4. und 5. definirten schwefelhaltigen Indamine ersetzt.

No. 46805. Kl. 22. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe.

(Eingereicht von Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Vom 7. Februar 1888 ab.

Ausgelegt d. 12. Juli 1888. — Ertheilt d. 13. Februar 1889.

Behandelt man ein Gemisch gleicher Molecüle Dimethylanilin und Amidodimethylanilinmercaptansulfosäure,

$$C_6H_3\begin{cases}NH & [1]\\ N(CH_3)_2 & [4],\\ S.SO_3H & [2]\end{cases}$$

mit Oxydationsmitteln, so entsteht ein schwefelhaltiges Indamin, welches sich unter geeigneten Bedingungen direct in Methylenblau überführen lässt.

Dieses Indamin ist in kaltem Wasser fast vollkommen unlöslich und scheidet sich schon während der Oxydation ab, in der Regel sogleich in Form messinggelber glänzender Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht des Formel:

$$C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + {}^1/_2\,aq.$$

Kocht man die reine Verbindung einige Stunden mit Wasser, so wandelt sie sich in einen schmutzig bläulichen Niederschlag um. Versetzt man dann die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich der Niederschlag; die Lösung ist verhältnissmässig wenig gefärbt und enthält Leukomethylenblau, welches sich durch erneuten Zusatz eines Oxydationsmittels in Methylenblau überführen lässt.

Kocht man dagegen das schwefelhaltige Indamin mit einer concentrirten Chlorzinklösung, so tritt fast sofort eine reichliche Bildung von Methylenblau ein, und dieser Farbstoff scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit in den glänzenden Nadeln seiner Chlorzinkdoppelverbindung ab. Die daneben entstehende Leukoverbindung des schwefelhaltigen Indamins setzt sich bei längerem Kochen mit dem Methylenblau zu Leukomethylenblau um und kann dann durch eine entsprechende Nachoxydation in den Farbstoff übergeführt werden. Zweckmässig vereinigt man aber diese Vorgänge zu einer Operation, indem man der Chlorzinklösung von vornherein noch etwa die Hälfte des zur Indaminbildung erforderlich gewesenen Oxydationsmittels zusetzt.

Die Ausführung des Verfahrens erläutert nachstehendes Beispiel:

Die aus 6 kg Dimethylanilin durch Ueberführen in salzsaures Nitrosodimethylanilin und Reduction mittelst Zinkstaubes dargestellte Lösung von salzsaurem p-Amidodimethylanilin (ca. 250 l) wird bei 18—20° mit Natronlauge bis zur ersten bleibenden Trübung neutralisirt.

Man setzt dann 16 kg schwefelsaure Thonerde hinzu und lässt nach halbstündigem Rühren eine concentrirte Lösung von 13 kg unterschwefligsaurem Natron und darauf 4,8 kg Kaliumbichromat (gelöst in 75 l Wasser) schnell einfliessen.

Zur Vervollständigung der Bildung der p-Amidodimethylanilinmercaptansulfonsäure wird die Mischung während einer Stunde gerührt. Man verdünnt dieselbe dann auf 600 l und fügt 6 kg Dimethylanilin in Form seines neutralen salzsauren Salzes hinzu.

Zur Darstellung des Indamins lässt man nun unter fortwährendem Umrühren bei

einer Temperatur von 10—12° C. eine gesättigte Lösung von 14 kg Kaliumbichromat schnell einlaufen, setzt dann 75 kg einer Chlorzinklösung von 50° B. zu und erhitzt während einer halben Stunde auf 100° C. Nach dem Erkalten wird das in krystallinischer Form ausgeschiedene Methylenblau filtrirt und wie üblich durch Umlösen gereinigt.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines in kaltem Wasser unlöslichen schwefelhaltigen Derivats des Dimethylphenylengrüns (von der durch die Formel $C_{16} H_{19} N_3 S_2 O_3 + {}^1/_2$ aq. ausgedrückten Zusammensetzung), darin bestehend, dass man p-Amidodimethylanilinmercaptansulfonsäure ($C_8 H_{11} N_2 S_2 O_3 H$) mit einer neutralen wässerigen Lösung von salzsaurem Dimethylanilin in molecularem Verhältniss mischt und dann zu der kalten und keine freie Mineralsäure enthaltenden Mischung eine kalte wässerige Lösung von Kaliumbichromat bezw. eines andern löslichen Chromats bis zur Beendigung der Fällung des sich in krystallinischer Form ausscheidenden schwefelhaltigen Indamins zusetzt.
2. Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, darin bestehend, dass man das wie oben (Patentanspruch 1.) erhaltene schwefelhaltige Derivat des Dimethylphenylengrüns mit einer concentrirten neutralen Lösung von Chlorzink kocht und die gleichzeitig entstehenden Leukoverbindungen entweder während oder am Schluss desselben durch entsprechenden Zusatz von Kaliumbichromat bezw. eines anderen geeigneten Oxydationsmittels in Methylenblau überführt.

No. 47345. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe.

Zusatz zu No. 46805.

Vom 22. September 1888 ab.
Ausgelegt d. 10. December 1888. — Ertheilt d. 3. April 1889.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes No. 46805 einerseits die Thiosulfonsäure des Amidodimethylanilins durch die Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure, andererseits eventuell auch noch das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, o-Toluidin oder α-Toluylendiamin (Schmelzpunkt 99°), so erhält man eine Reihe schwefelhaltiger grüner Indamine, welche sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften dem Indamin $C_{16} H_{19} N_3 S_2 O_3$ (+ $^1/_2$ aq.) anschliessen, wie dieses in Wasser unlöslich sind und z. B. durch Kochen mit Wasser in Leukothioninderivate, durch Kochen mit Chlorzink und weiterem Oxydationsmittel in dem Methylenblau entsprechende Farbstoffe übergeführt werden. Es entstehen:

a) aus Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und Diäthylanilin das Dimethyldiäthylindaminthiosulfonat $C_{18} H_{23} N_3 S_2 O_3$;
b) aus Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und o-Toluidin das Dimethyltoluindaminthiosulfonat $C_{15} H_{17} N_3 S_2 O_3$;
c) aus Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure und Dimethylanilin das Diäthyldimethylindaminthiosulfonat $C_{18} H_{23} N_3 S_2 O_3$;
d) aus Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure und Diäthylanilin das Tetraäthylindaminthiosulfonat $C_{20} H_{27} N_3 S_2 O_3$;
e) aus Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure und o-Toluidin das Diäthyltoluindaminthiosulfonat $C_{17} H_{21} N_3 S_2 O_3$;
f) aus Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und α-Toluylendiamin das Dimethylamidotoluindaminthiosulfonat $C_{15} H_{18} N_4 S_2 O_3$.

Durch die besprochene Umlagerung entstehen alsdann die Thioninfarbstoffe:

aus a: Dimethyldiäthylthioninchlorid $C_{18} H_{22} N_3 S Cl$:

aus b: Dimethyltoluthionin (salzsaures) $C_{15} H_{16} N_3 S Cl$;
aus c: Diäthyldimethylthioninchlorid $C_{18} H_{22} N_3 S Cl$;
aus d: Tetraäthylthioninchlorid $C_{20} H_{26} N_3 S Cl$;
aus e: Diäthyltoluthionin (salzsaures) $C_{17} H_{20} N_3 S Cl$;
aus f: Dimethylamidotoluthionin (salzsaures).

Die Ausführung des Verfahrens schliesst sich völlig dem in dem Hauptpatent No. 46805 beschriebenen an, nur wird das zur Bereitung des Paradiamins dienende Dimethylanilin (6 kg) durch 7,4 kg Diäthylanilin, das mit der Sulfonsäure zu paarende Dimethylanilin event. durch 7,4 kg Diäthylanilin bezw. durch 5,3 kg o-Toluidin oder die äquivalente Menge von α-Toluylendiamin ersetzt. Das gebildete Indamin scheidet sich in messingglänzenden, grünen, kleinen Nadeln oder auch wohl in schwarzgrünen, kupferglänzenden, weichen, allmählich krystallinisch werdenden Klumpen ab. Die daraus durch Umlagerung entstehenden blauen bezw. blauvioletten Farbstoffe werden in krystallinischer Form gewonnen, mit Ausnahme der Dimethyldiäthylthioninchloride, welche seither nur als kupferglänzende Massen erhalten worden sind.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen grünen Indaminen: Dimethyldiäthyl-, Dimethyltolu-, Diäthyldimethyl-, Tetraäthyl-, Diäthyltolu- und Dimethylamidotoluindaminthiosulfonat, darin bestehend, dass an Stelle der in dem Patent No. 46805, Patentanspruch 1, genannten p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure (= mercaptansulfonsäure) die p-Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure und event. auch an Stelle des mit der Sulfonsäure zum Indamin zu combinirenden Dimethylanilins die äquivalente Menge Diäthylanilin, o-Toluidin oder α-Toluylendiamin verwendet wird.
2. Verfahren zur Darstellung von methylenblauähnlichen Farbstoffen der Thioningruppe: Dimethyldiäthyl-, Dimethyltolu-, Diäthyldimethyl-, Tetraäthyl-, Diäthyltolu- und Dimethylamidotoluthioninchlorid, darin bestehend, dass an Stelle des im Patentanspruch 2. des Hauptpatentes genannten, in kaltem Wasser unlöslichen schwefelhaltigen Derivates des Dimethylphenylengrüns eines der im vorstehenden Patentanspruch genannten analogen Indaminthiosulfonate zur Verwendung kommt.

No. 46938. Kl. 22. Dr. EUGEN LELLMANN in TÜBINGEN.

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Verfahren zur Darstellung von Indaminen, Indophenolen und Farbstoffen der Safranin- und Methylenblaugruppe aus p-Amidophenylpiperidin.

Erloschen November 1890.

Vom 3. Juli 1888 ab.

Ausgelegt d. 29. October 1888. — Ertheilt d. 20. Februar 1889.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das durch Reduction des p-Nitrophenylpiperidins erhaltene p-Amidophenylpiperidin (Ber. d. d. ch. Ges. XX, 680) sich in vielen Beziehungen dem p-Amidodimethylanilin ähnlich verhält.

Insbesondere gestattet es wie dieses die Darstellung von Indaminen und Indophenolen durch gemeinsame Oxydation mit Aminen und Phenolen. Die so erhaltenen Indamine lassen sich ihrerseit wieder nach bekannter Methode in Safranine überführen. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder Thiosulfaten entstehen schwefelhaltige Derivate aus der Methylenblau-Gruppe.

In Nachstehendem wird zunächst die Darstellung der durch gemeinsame Oxydation des p-Amidophenylpiperidins mit Anilin, o-Toluidin, Dimethylanilin, α- und β-Naphtol sich bildenden Indamine bezw. Indophenole, so wie die Anwendung der genannten Piperidinbase zur Darstellung von safranin- und methylenblau-ähnlichen Farbstoffen beschrieben.

I. Indamine.

In eine kalte Lösung von 10 kg salzsaurem p-Amidophenylpiperidin und 4,85 kg

salzsaurem Anilin in 1500 l Wasser lässt man langsam unter Umrühren eine Lösung von 7,38 kg Kaliumbichromat einfliessen, wobei die anfangs auftretende Rothfärbung bald in einen grünen bis blauen Ton umschlägt. Auf Zusatz von Chlorzink und Kochsalz scheidet sich dann das Indamin als blaugrüner Niederschlag ab. Dasselbe ist leicht veränderlich und lässt sich nicht in trockenem Zustande aufbewahren.

Aehnliche Indamine erhält man, wenn man in obiger Vorschrift das salzsaure Anilin durch 5,35 kg o-Toluidin- oder 5,8 kg Dimethylanilin-chlorhydrat ersetzt. Das Dimethylanilinindamin scheidet sich als kupferglänzende Masse ab, welche beim Trocknen matt und glanzlos wird.

II. Indophenole.

Zur Darstellung eines Indophenols aus α-Naphtol mischt man 5,4 kg α-Naphtol, gelöst in überschüssiger verdünnter Natronlauge, mit einer 0,5 proc. wässerigen Lösung von 10 kg salzsaurem p-Amidophenylpiperidin und lässt langsam unter Umrühren zu der alkalischen Flüssigkeit 49,3 kg Ferricyankalium, gelöst in Wasser, hinzufliessen, wobei sofort die Abscheidung des blauen Indophenols erfolgt. Nach beendigter Oxydation übersättigt man schwach mit Salzsäure, filtrirt den dadurch bräunlich gewordenen flockigen Niederschlag ab und wäscht ihn anhaltend bis zur Entfernung der anhaftenden Säure mit Wasser, schliesslich unter Zusatz von etwas Ammoniak. Hierbei nimmt der Farbstoff seine ursprüngliche blaue Farbe wieder an. Im trockenen Zustande zeigt das Indophenol schwachen Kupferglanz und löst sich mit blauer Farbe in Alkohol und Essigsäure.

In ganz analoger Weise erhält man ein Indophenol aus β-Naphtol. Dasselbe ist in Alkalien bedeutend leichter löslich als die α-Verbindung und liefert mehr rothstichige Lösungen in Alkohol und Essigsäure.

Beide Indophenole lassen sich auch in schwach essigsaurer Lösung durch Oxydation mit Eisenchlorid gewinnen.

III. Piperidinsafranin.

Zur Darstellung eines Farbstoffes aus der Safraningruppe werden 10 kg p-Amidophenylpiperidin in 20 kg Salzsäure von 32 % und 2000 l Wasser gelöst und vermischt mit einer Lösung von 11,5 kg Anilin, 50 kg Essigsäure (von 20 %) und 600 l Wasser.

Man lässt hierauf bei ungefähr 5° C. 25 kg Kaliumbichromat, gelöst in 400 l Wasser, einlaufen. Nach 24stündigem Stehen wird die Mischung aufgekocht, filtrirt, der Farbstoff durch Kochsalz gefällt, abfiltrirt und durch Umlösen in siedendem Wasser, Filtriren und Aussalzen weiter gereinigt.

Dieses Safranin färbt bläulich-rothe Nüancen.

IV. Piperidinblau.

Dieser dem Methylenblau analoge Farbstoff wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von 10 kg salzsaurem p-Amidophenylpiperidin mit Salzsäure stark ansäuert, eine Lösung von 6,4 kg Schwefelwasserstoff in Wasser zufügt und dann unter Umrühren eine Lösung von 20 kg Eisenchlorid zufliessen lässt. Der blaue Farbstoff wird mit Kochsalz und Chlorzink gefällt, filtrirt und durch Umlösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz und Chlorzink weiter gereinigt. Er färbt ähnlich wie Methylenblau, aber grünstichiger.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Indaminen aus p-Amidophenylpiperidin einerseits und Anilin, bezw. o-Toluidin oder Dimethylanilin andererseits, darin bestehend, dass man die genannten Komponenten in Form ihrer neutralen salzsauren Salze zu gleichen Molecülen mischt und in kalter wässeriger Lösung durch Zusatz eines löslichen Chromates oxydirt.
2. Verfahren zur Darstellung von Indophenolen aus p-Amidophenylpiperidin einerseits und α- bezw. β-Naphtol andererseits, darin bestehend, dass man die genannten Componenten zu gleichen Molecülen mischt und entweder in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium oder in essigsaurer Lösung durch Eisenchlorid oxydirt.
3. Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes aus der Safranin-Gruppe, darin bestehend, dass man das nach dem Patentanspruch 1. darstellbare Indamin aus p-Amidophenylpiperidin und Anilin durch ein zweites, bei seiner Darstellung hinzugesetztes Molecül Anilin, nach-

heriges Stehenlassen und Aufkochen, in den Safraninfarbstoff umwandelt.

4. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus der Methylenblau-Gruppe, darin bestehend, dass man eine verdünnte kalte und freie Salzsäure enthaltende Lösung von p-Amidophenylpiperidin in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit einer Eisenchloridlösung bis zum Vorwalten der letzteren versetzt und den Farbstoff durch Kochsalz und Chlorzink abscheidet.

Vergl. Lellmann u. Geller. Ber. XXI 2287.

PATENTANMELDUNG C. 3264. Kl. 22. L. CASSELLA & Co. IN FRANKFURT A. M.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren substituirter Thionine.

Vom 21. Juni 1890. — Ausgelegt d. 29. September 1890.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Dimethyl- bezw. Diäthyldibenzylthionindisulfosäure durch Oxydation von Methyl- bezw. Aethylbenzylparaphenylendiaminsulfosäure bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Erwärmen der gebildeten schwefelhaltigen Indaminsulfosäure in chlorzinkhaltiger Lösung.
2. Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-, Diäthyl-, Methyläthyl-, bezw. Monomethyl-, Monoäthyldibenzylthionindisulfosäure durch Oxydation der Thiosulfosäuren, welche durch gleichzeitige Oxydation von Methyl- bezw. Aethylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure und Thioschwefelsäure entstehen, bei Gegenwart von Methyl- oder Aethylbenzylanilinsulfosäure bezw. Benzylanilinsulfosäure und Erwärmen der gebildeten Disulfoindaminthiosulfonate in chlorzinkhaltiger Lauge.

A. P. 434493 (Weinberg A. to Cassella & Co.).
Fr. P. 204395.

Im Handel: Thiocarmin (Diäthyldibenzylthionindisulfosäure), nicht sehr lichtechter Wollfarbstoff von ausserordentlich reiner grünlichblauer Nüance.

Oxazin-, Phenazinderivate und Indophenole

s. B. I. S. 267, 271, 281.

Veränderungen in der Patentliste:

D. R. P.	Uebertragen auf:	
15915. S. 283.	L. Cassella & Co. und Durand & Huguénin.	H. Koechlin und Dr. O. N. Witt. Darstellung blauer und violetter Farbstoffe.
19231. S. 284. 20850. S. 285.	Durand & Huguénin.	L. Cassella & Co. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe.
15272. S. 274.	L. Cassella & Co.	Dr. O. N. Witt. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Metadiamine.
19224. S. 277.	L. Cassella & Co. und Durand & Huguénin.	Dr. O. N. Witt. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Monamine.
	Erloschen:	
40868. S. 276.	Mai 1888.	Dr. O. N. Witt. Verfahren zur Darstellung von Naphtalinroth und ähnlichen rothen Farbstoffen.
41512. S. 288.	Juni 1889.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Herstellung von alkylirtem Indamin, Indophenol, Neublau oder Naphtolblau.
P. A.	Ertheilt:	
K. 5468. S. 269	D. R. P. 45785. 7. November 1888.	Kern & Sandoz. Verfahren zur Darstellung des Gallussäuremethyläthers und eines Farbstoffs aus demselben.

Auf die Darstellung von Indophenolen sind in den letzten Jahren keine Patente genommen worden. Der Verbrauch des einzigen technisch dargestellten Farbstoffs dieser Gruppe, des α-Naphtolblaus, ist entschieden zurückgegangen und

es muss zweifelhaft scheinen, ob der Vorschlag von Durand & Huguénin, Indophenol als Zusatz zur Hydrosulfitindigküpe zu verwenden (A. P. 411149. E. P. 1888 No. 15496. Fr. P. 193325), dasselbe wieder mehr in Aufnahme bringen wird.

Ein bedeutender Zuwachs ist dagegen bei den Farbstoffen der Oxazin- und Phenazingruppe zu verzeichnen (abgesehen von den Safraninen, welche nur durch wenig wichtige Patente vertreten sind). Als der erste Repräsentant der Oxazine muss das von Meldola entdeckte Blau aus Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol betrachtet werden, dessen Bildung und Constitution nach den Untersuchungen von R. Nietzki und R. Otto, Ber. XXI. 1745, durch folgende Formelgleichung ausgedrückt werden kann:

$$2 . C_{10} H_7 OH + 3 C_6 H_4 NO . N(CH_3)_2 HCl = 2 \; Cl(CH_3)_2N \cdot [\text{Oxazinring mit N und O, an Naphtalin angelagert}] + C_6 H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NH_2 HCl. \end{matrix}$$

Zur Ergänzung der spärlichen, zum Theil unrichtigen Literatur über diesen Farbstoff mögen folgende Angaben über die technische Darstellung dienen:

Gleiche Theile salzsaures Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol werden in 4—5 Theile Sprit gelöst und am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Nach Beendigung der lebhaften Reaction wird der gebildete Farbstoff aus der intensiv blauvioletten Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Chlorzink als $ZnCl_2$ Doppelsalz krystallinisch gefällt; ein Theil desselben krystallisirt auch ohne Chlorzinkzugabe beim Stehen in langen Nadeln des salzsauren Salzes aus. Aus der alkoholischen Mutterlauge, in welcher sich Dimethyl-p-phenylendiamin nachweisen lässt, wird der Alkohol durch Abdestilliren wiedergewonnen.

Neben dem reinen, stark rothstichigen Meldolablau (Neublau R) bildet sich mehr oder weniger eines grünblauen Farbstoffs durch Einwirkung von p-Dimethyl-p-phenylendiamin auf fertig gebildetes Neublau in Lösung. Man kann die Entstehung dieses Körpers nahezu ausschliessen, wenn man dem Gemenge von Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol von Anfang an etwas Chlorzink zusetzt, wodurch das entstehende Neublau sogleich krystallinisch abgeschieden und der Einwirkung des Dimethyl-p-phenylendiamin entzogen wird. Rein erhält man das grünblaue Product, wenn man die Angaben von Meldola (dessen Beschreibung aber auf das violettblaue passt) einhält, d. h. salzsaures Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol in Eisessig erhitzt. Es krystallisirt dann aus der alkoholischen Lösung der Schmelze auf Zusatz von wenig rauchender Salzsäure in feinen dunkelblauen Nädelchen aus, welche sich in überschüssiger Säure hellgelb lösen, während Neublau R in der Mutterlauge bleibt. Der reine Farbstoff färbt tannirte Baumwolle indigblau. Mischungen desselben mit mehr oder weniger überwiegendem Neublau R kommen ebenfalls unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel.

Die Bildung des Meldolablaus ist eine typische Reaction; Oxazine scheinen stets zu entstehen, wenn Nitrosoverbindungen aromatischer Basen (oder Chlorchinonimide) in der Weise mit Phenol (Naphtolen) sich vereinigen können, dass das Stickstoffatom der Nitrosogruppe sich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindet. Dieser Fall tritt stets ein bei Einwirkung der genannten Stickstoffverbindungen auf β-Naphtol und die meisten seiner Derivate, auf β-β-Dioxynaphtalin (s. B. I. S. 268, Muscarin), auf Resorcin, auf Derivate des Pyrogallols. Der werthvolle Farbstoff, der sich nach dieser Reaction aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäure bildet, D. R. P. 19580 B. I. S. 269, das Gallocyanin oder Solidviolett wurde bereits früher besprochen (vergl. B. I. S. 267—269). Der zunehmende Verbrauch desselben hat eine Anzahl von Patenten hervorgerufen, welche einfach darzustellende Derivate der Gallussäure (Gallussäureäther, Gallaminsäure) als Ausgangsproduct zur Darstellung sehr ähnlicher Farbstoffe wählen.

Auch basische Derivate des Gallocyanin wurden dargestellt, welche durch Sulfonirung in wasserlösliche Producte übergeführt werden können.

Etwas abweichend verläuft die Bildung eines kürzlich dargestellten Oxazinfarbstoffes, des sogenannten Nilblaus, welcher seiner ausserordentlich schönen rein grünlich-blauen Nüance wegen in der Seiden- und Baumwollfärberei Aufnahme gefunden hat. Derselbe verdankt seine Entstehung der Einführung eines neuen Ausgangsproducts, des Dimethyl-m-amidophenols resp. seiner Homologen (zuerst angewandt zur Darstellung des Rhodamins, vergl. S. 19). Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine Nitrosoverbindung, die man wohl als ein substituirtes Orthonitrosophenol betrachten darf, durch Einwirkung derselben auf α-Naphtylamin oder dessen Alkylderivate alkylirte Diamidonaphtoxazine, s. D. R. P. 45268.

Genau nach dem Schema der Bildung des Meldolablau verläuft nun auch die Reaction zwischen Nitrosoderivaten oder Chlorchinonimiden und aromatischen Aminen oder deren Monalkylproducten, bei denen eine Substitution in der Orthostellung stattfinden kann, also bei Metadiaminen und β-Naphtylaminderivaten. Von derartigen Farbstoffen waren bereits dargestellt Neutralroth, Neutralviolett B. I. S. 275, Neutralblau S. 278, Baslerblau S. 280, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metaphenylen- resp. -toluylendiamin, Phenyl-β-naphtylamin und p-Ditolyl 2.7 -naphtylendiamin Neue Farbstoffe wurden erhalten durch Einwirkung des genannten Nitrosoderivats auf Diphenylmetaphenylendiamin, Diphenyl 2.6 -naphtylendiamin, Dinitrometadimethylphenyldiamin. Ferner Metaoxydiphenylamin und Metaamidophenol oder -naphtol. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die meisten der letztgenannten Substanzen sich mit je zwei Molecülen Nitrosodimethylanilin vereinigen, so dass die entstehenden Farbstoffe zwei Azin- oder gleichzeitig eine Azin- und eine Oxazingruppe enthalten.

Die Anordnung der Patente dieser Gruppe ist folgende:

Safranine.

D. R. P. 49853. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung phenylirter Safranine.

55532. / P. A. F. 4387. } Farbwerk Griesheim. (Wm. Noetzel Nachf. & Co.) Darstellung rothvioletter Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin und Anilin, o-Toluidin etc.

C. 3293. L. Cassella & Co. Darstellung von Sulfosäuren benzylirter Safranine.

Derivate des Meldolablaus.

P. A. C. 3142. / D. R. P. 54658. } L. Cassella & Co. Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von fetten und aromatischen Basen auf Meldolablau.

P. A. F. 4712. / F. 4666. / F 4711. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Farbstoffen aus Nitrosodimethylanilin und 1.5 Dioxynaphtalin, 1.2 Tetraoxydinaphtyl, β-Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Gallocyaninderivate.

D. R. P. 45786. Kern & Sandoz. Aus Gallussäuremethyläther.
48996. J. R. Geigy & Co. Aus Gallaminsäure.
50998. Gesellschaft für chem. Industrie in Basel. Aus Gallanilid.
54114. } 53315. } Durand & Huguénin. Aus Gallonaphtylamid. Darstellung von Gallonaphtylamid.
P. A. K. 7296. } K. 7524. } Kern & Sandoz. Darstellung von Sulfosäuren der Gallocyaninanilide etc.
D. R. P. 52045. Dahl & Co. Darstellung eines Farbstoffs aus Nitrosodimethylanilin und Blauholzextract.

Nilblau.

D. R. P. 45268. Badische Anilin- und Sodafabrik.
47375. Gesellschaft für chem. Industrie in Basel.
49844. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Azinfarbstoffe.

D. R. P. 47549. Durand & Huguénin. Farbstoff aus Diphenyl-m-phenylen diamin und Nitrosodimethylanilin (Indazin M).
54087. A. Leonhardt & Co. Farbstoff aus Diphenyl- 2.6 naphtylendiamin und Nitrosodimethylanilin.
54157. Société anonyme d. mat. color. et prod. chin. St. Denis. Farbstoff aus Dinitro-m-dimethylamidodiphenylamin und Nitrosodimethylanilin.
50612. A. Leonhardt & Co. Farbstoff aus m-Oxydiphenylamin und Nitrosodimethylanilin.
55059. Gesellschaft für chem. Industrie in Basel. Farbstoffe aus m-Amidophenolen und Amidonaphtolen und Nitrosodimethylanilin.

49446. Société anonyme d. mat. color. et prod. chim St. Denis. Graue Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin.

No. 49853 Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung violetter Farbstoffe der Safraningruppe.

Vom 28. September 1888 ab.

Ausgelegt d 1. Juli 1889. — Ertheilt d. 28. October 1889.

Durch gemeinschaftliche Oxydation von 1 Molecül p-Amidodiphenylamin, oder p-Amidodiphenylaminsulfosäure, oder p-Amidophenyl-p-tolylamin und 2 Molecülen eines aromatischen Monamins entstehen Farbstoffe, welche sich durch ihre Löslichkeit auszeichnen.

Hauptsächlich kommen hier Farbstoffe in Betracht, welche durch gleichzeitige Oxydation von 1 Molecül p-Amidodiphenylamin oder p-Amidophenyl-p-tolylamin und 2 Molecülen o-Toluidin entstehen.

Das Verfahren zur Darstellung des Farbstoffes aus p-Amidodiphenylamin und o-Toluidin ist folgendes:

Es werden 8,8 Theile salzsaures p-Amidodiphenylamin, 12,8 Theile salzsaures o-Toluidin und 32 Theile Chlorzink in 4000 Theilen Wasser gelöst und kalt mit einer Lösung von 12 Theilen Natriumbichromat (oder der entsprechenden Menge Braunsteinpaste) versetzt, die Lösung dann zwei Stunden lang auf circa 90° erhitzt, darauf filtrirt und das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen. Der gefällte Farbstoff wird gepresst und getrocknet. Er ist leicht löslich in Wasser und zieht auf tannirte Baumwolle und Seide mit violetter Farbe auf.

Gleichfalls violette Farbstoffe werden erhalten, wenn man bei dem beschriebenen Verfahren einerseits das p-Amidodiphenylamin durch p-Amidophenyl-p-tolylamin oder p-Amidodiphenylaminsulfosäure im Verhältniss der Moleculargewichte ersetzt und eventuell andererseits an Stelle von 2 Molecülen o-Toluidin, 2 Molecüle Anilin, oder Xylidin, oder 1 Molecül Sulfanilsäure zusammen mit 1 Molecül o-Toluidin verwendet.

Die soeben erwähnte p-Amidodiphenylsulfosäure wird dargestellt durch Lösen von 1 Theil p-Amidodiphenylamin in 3 Theilen Schwefelsäure von 66° B., Erhitzen der Lösung auf 170°, Eingiessen des Productes in Wasser und Abfiltriren der ausgeschiedenen Sulfosäure.

Die in Vorstehendem beschriebenen Farbstoffe dienen namentlich zum „Weissfärben" von Seide und zeichnen sich durch Lichtbeständigkeit vortheilhaft vor den bisher zu diesem Zwecke verwendeten Producten aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung violetter Farbstoffe, darin bestehend, dass man:

1. p-Amidodiphenylamin (1 Molecül) und 2 Molecüle o-Toluidin,
2. p-Amidodiphenylamin (1 Molecül) und 2 Molecüle Anilin,
3. p-Amidodiphenylamin (1 Molecül) und 2 Molecüle Xylidin,
4. p-Amidophenyl-p-tolylamin (1 Molecül) und 2 Molecüle o-Toluidin,
5. p-Amidodiphenylaminsulfosäure (1 Molecül) und 2 Molecüle o-Toluidin,
6. p-Amidodiphenylaminsulfosäure (1 Molecül) mit 1 Molecül Sulfanilsäure und 1 Molecül o-Toluidin

einer gemeinschaftlichen Oxydation unterwirft unter Anwendung von Braunstein oder Chromsäure.

No. 55532. Kl. 22. FARBWERKE GRIESHEIM (Wm. NOETZEL Nachf. & Co.) in GRIESHEIM a. M.

Verfahren zur Darstellung eines rothvioletten Farbstoffs aus Nitrosodimethylanilin und o-Toluidin.

Vom 6. Mai 1890 ab.

Ausgelegt d. 19. Juni 1890. — Ertheilt d. 7. Januar 1891.

Patent-Anspruch:

Darstellung eines rothvioletten Farbstoffs durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf o-Toluidin in der Wärme bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure.

Vergl. das allgemeinere Verfahren der folgenden Patentanmeldung F. 4387. Obiges Patent war zur Zeit der Drucklegung des Manuscripts noch nicht herausgegeben.

PATENTANMELDUNG F. 4387. Kl. 22. FARBWERKE GRIESHEIM (Wm. NOETZEL Nachf. & Co.) in GRIESHEIM a. M.

Verfahren zur Darstellung safraninartiger Farbstoffe.

Vom 2. October 1890. — Ausgelegt d. 9. October 1890.

Entgegen den bisherigen Angaben (vergl. D. R. P. 19224) fanden wir, dass bei Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl- resp. -diäthylanilin auf primäre aromatische Amine bei Gegenwart von Salzsäure und bei einer Temperatur von 90—150° eine glatte Farbstoffbildung stattfindet und dass keinerlei theerartige Nebenproducte und nur ganz geringe Mengen von Azophenin entstehen. Die weitere Untersuchung dieser bisher nicht bekannten Verbindungen hat dann ergeben, dass an Stelle der Amine auch Amidoazoverbindungen wie Amidoazobenzol etc. verwendet werden können, wogegen sich die Sulfosäuren der Amine und Amidoazoverbindungen nicht besonders zur Farbstoffbildung eignen.

Beispiel 1. Erwärmt man 30 Th. Anilin mit 15 Th: Salzsäure 20° B. im Oelbad auf 90° und giebt dann unter beständigem Umrühren 25 Th. salzsaures Nitrosodimethylanilin hinzu, so findet unter heftiger Reaction und unter Entweichen von Wasserdämpfen die Farbstoffbildung statt. Nach beendigter Reaction erwärmt man noch längere Zeit auf 120° C., es verdickt sich dann die Masse und wird nach dem Erkalten fest. Man zerkleinert die Schmelze und löst sie in salzsäurehaltigem Wasser vollständig auf. Die Abscheidung des Farbstoffes geschieht durch Kochsalz, die Reinigung durch Filtration und wiederholtes Umlösen. Der Farbstoff ist von dunkelbrauner Farbe und löst sich mit blaurother Farbe leicht in heissem Wasser und Alkohol auf, (in Aether ist er unlöslich). Er färbt Wolle und Seide in neutralem Bade ohne Zusatz graublau, ebenso tannirte Baumwolle.

Die Darstellung der in den folgenden Beispielen beschriebenen Farbstoffe geschieht genau in derselben Weise wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 2. Durch Einwirkung von Nitrosodiäthylanilin auf Anilin entsteht ein Farbstoff von braunem Aeusseren, der mit blauer Farbe leicht löslich in Wasser und Alkohol, in Aether dagegen unlöslich ist, färbt Seide und Wolle in neutralem Bade ohne Zusatz blaugrau, ebenso tannirte Baumwolle.

Beispiel 3. Technisches Toluidin (Mischung von Ortho- und Paratoluidin) mit Nitrosodimethylanilin.

Es entsteht ein schwarzgelbes Pulver, löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe, ist in Aether unlöslich, färbt Seide und Wolle in neutralem Bade rothviolett, ebenso tannirte Baumwolle.

Beispiel 4. Technisches Toluidin mit Nitrosodiäthylanilin.

Es entsteht ein schwarzbraunes Pulver, das in heissem Wasser und Alkohol mit rothblauer Farbe löslich ist, in Aether sich

nicht löst; färbt Seide und Wolle röthlich blau, ebenso tannirte Baumwolle.

Beispiel 5. Orthotoluidin mit Nitrosodiäthylanilin erzeugt ein braunes Pulver, ist in heissem Wasser und Alkohol mit blaurother Farbe leicht löslich, unlöslich in Aether; färbt Seide und Wolle in neutralem Bade violett-violettroth, ebenso tannirte Baumwolle.

Beispiel 6. Paratoluidin mit Nitrosodimethylanilin, siehe Beschreibung bei Beispiel 7.

Es entsteht ein Körper, dessen Eigenschaften ganz analog demjenigen in Beispiel 7 sind.

Beispiel 7. Paratoluidin mit Nitrosodiäthylanilin.

Es entsteht ein schwarzbraunes Pulver, das in heissem Wasser und Alkohol mit blaurother Farbe leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich ist, färbt Seide und Wolle in neutralem Bade röthlich grau, ebenso tannirte Baumwolle.

Beispiel 8. Siehe Beschreibung bei Beispiel 9.

Technisches Xylidin mit Nitrosodimethylanilin erzeugt einen Körper, dessen Eigenschaften ganz analog demjenigen in Beispiel 9 sind.

Beispiel 9. Technisches Xylidin mit Nitrosodiäthylanilin.

Es entsteht ein schwarzbraunes Pulver, das in heissem Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich ist, färbt Seide und Wolle in neutralem Bade mit rothblauer Farbe, ebenso tannirte Baumwolle.

Beispiel 10. Siehe Beschreibung bei Beispiel 11.

Amidoazobenzol mit Nitrosodimethylanilin erzeugt einen Körper, dessen Eigenschaften ganz analog demjenigen in Beispiel 11 sind.

Beispiel 11. Amidoazobenzol mit Nitrosodiäthylanilin.

Es entsteht ein braunes Pulver, das in heissem Wasser und Alkohol mit rothgrauer Farbe leicht löslich, in Aether unlöslich ist, färbt Seide und Wolle in neutralem Bade grau, ebenso tannirte Baumwolle.

Beispiel 12. Amidoazotuluol mit Nitrosodimethylanilin.

Es entsteht ein braunes Pulver, das sich in heissem Wasser und Alkohol mit violetter Farbe leicht löst; in Aether ist es unlöslich, färbt Seide und Wolle in neutralem Bade blaugrau, ebenso tannirte Baumwolle.

Beispiel 13. Amidoazotoluol mit Nitrosodiäthylanilin.

Es entsteht ein braunes Pulver, das in heissem Wasser und Alkohol mit violetter Farbe leicht löslich, in Aether unlöslich ist, färbt Seide und Wolle in neutralem Bade rothblau, ebenso tannirte Baumwolle.

Im Allgemeinen ist noch zu bemerken, dass man an Stelle der Salzsäure auch andere Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Oxalsäure, Chlorzink etc. verwenden kann und dass auch Lösungsmittel resp. Verdünnungsmittel wie Alkohol etc. gleichfalls zu einem vortheilhaften Resultat führen, doch resultiren beispielsweise je nach der Höhe der Temperatur, der Menge der Salzsäure oder der Dauer der Reaction rothviolette, rothblaue oder rothgraue Farbentöne.

Sämmtliche Glieder dieser Farbstoffgruppe, die nach unserer Ansicht als mehrfach amidirte Azine zu betrachten sind, bilden ähnlich den Safraninen drei Reihen von Salzen, von denen nur die einsäurigen beständig sind und sich auf der Faser fixiren lassen, während die zwei- und dreisäurigen schon durch Wasser zersetzt werden, und nur die letzteren bei Gegenwart starker Säuren möglich sind. Sie besitzen zum Theil eine stark ausgesprochene Fluorescenz, welche sowohl bei der wässrigen, noch besser bei der alkoholischen Lösung der Salze wahrzunehmen ist. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, sind dagegen unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform; concentrirte Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit grüner, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure mit blauer Farbe auf.

Die Farbstoffe färben mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizte Baumwolle sehr waschecht, auch ohne jeden anderen Zusatz Baumwolle direct; am schönsten Wolle in neutralem Bade ohne anderen Zusatz, sie eignen sich zum Theil ganz vorzüglich zum Aufsetzen oder Nüanciren von Indigoblau und zum Drucken.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von safraninartigen Farbstoffen durch Einwirkung von

Nitrosodimethyl- resp. Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat auf Anilin, Paratoluidin, technisches Toluidin, technisches Xylidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, sowie von Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat auf Orthotoluidin in der Wärme in Gegenwart von Condensationsmitteln wie Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Chlorzink.

PATENTANMELDUNG C. 3293. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren

Vom 4. Mai 1890. — Ausgelegt d. 25. August 1890.

Gleiche Molecüle p-Phenylendiaminsulfosäure und Methyl- resp. Aethylbenzylanilinsulfosäure werden zusammenoxydirt, die entstehende grüne Indaminsulfosäure mit einem weiteren Molecül eines Monamins durch Oxydation vereinigt und durch Kochen die Umwandlung in das Safranin bewerkstelligt.

Sämmtliche so erhaltenen Farbstoffe sind mit violetter Farbe und intensiv rother Fluorescenz in Wasser leicht löslich. Sie färben auf Wolle in saurem Bade ein reines Violett, das einen charakteristischen blauen Schein bei der Uebersicht besitzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren benzylirter Safranine, indem man 1 Molecül Aethyl- oder Methylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure mit 1 Molecül Aethyl- oder Methylbenzylanilinsulfosäure zusammenoxydirt, das Oxydationsproduct mit 1 Molecül Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin oder m-Xylidin condensirt und auf ca. 100° erhitzt.

PATENTANMELDUNG C. 3142. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Neublau.

Vom 23. December 1889. — Ausgelegt d. 30. Juni 1890.

Meldola hat zuerst die Bildung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol beobachtet. Solche Condensationsproducte aus Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiäthylanilin haben die Erfinder im Jahre 1883 unter dem Namen Neublau in den Handel eingeführt. Auch durch Oxydation von Dimethyl- resp-Diäthylparaphenylendiamin mit β-Naphtol nach dem Köchlin-Witte'schen Verfahren gelangt man zu denselben Farbstoffen. Es wurde gefunden, dass sich dieselben mit Aminen zu neuen Farbstoffen vereinigen lassen. Die Arbeitsbedingungen sind stets so zu wählen, dass das Neublau mit der freien Base in Action treten kann. Man mischt also Lösungen von Neublau mit Lösungen der Base und stumpft die Mineralsäure mit Soda, Lauge oder essigsaurem Natron ab, oder man schmilzt Neublau vorsichtig mit der Base zusammen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche tanningebeizte Baumwolle blau bis grünblau färben, durch Einwirkung von Anilin, o- und p-Toluidin, m-Xylidin, α- und β-Naphtylamin, m- und p-Toluylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin, Diäthyl-p-phenylendiamin auf Dimethyl- oder Diäthyl-Neublau.

Die nach obiger Reaction entstehenden blaugrünen Farbstoffe sind dem blauen Product an die Seite zu stellen, dass sich neben Neublau R bei der Meldola'schen Reaction bildet. Ihre Bildung entspricht offenbar der des Chinonanilids aus Chinon und Anilin. Da

bei der Reaction 2 Atome Wasserstoff oxydirt werden, bilden sich vermuthlich zunächst die leicht oxydabeln Leukobasen Die schön kryst. Salze der Anilin-, Toluidin- etc. Derivate lösen sich schwer mit blaugrüner Farbe in Wasser, mit braungelber in conc. Salzsäure. Die Farbbasen sind zum Unterschied von Neublau R, vergl. O. N. Witt, Ber. XXIII, sehr beständig und krystallisiren in glänzenden braunen Nadeln. Ueber die technische Verwerthung der Farbstoffe liegen noch keine Mittheilungen vor. Vergl. auch D. R. P. 41512* B. I. S. 288.

No. 54658. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Neublau *)

Vom 22. März 1890 ab.

Ausgelegt d. 30. Juni 1890. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Das Verfahren besteht in der Einwirkung von secundären Basen der Fettreihe (Dimethylamin, Diäthylamin) auf gewisse Farbkörper der Oxazinreihe. Die letzteren verbinden sich mit grosser Leichtigkeit mit jenen Basen unter Bildung von Leukobasen, die bei der Oxydation Farbstoffe liefern, welche reiner und grüner (bezw. blauer) färben als die Ausgangskörper und ausserdem durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien sich von letzteren wesentlich unterscheiden. Es werden zunächst diejenigen Körper verwandt, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodiäthylanilin auf β-Naphtol entstehen, die im Handel den Namen Neublau führen. Dieselben können als Dimethyl- bezw. Diäthylamidonaphtophenoxazinchloride bezeichnet werden. Diese reagiren mit den secundären Basen der Fettreihe unter Zusammentritt gleicher Aequivalente und es entstehen schwach gefärbte Condensationsproducte, die schon durch den Sauerstoff der Luft, sehr leicht durch Eisenchlorid, Chromat etc. in grünblaue Farbstoffe von grosser Intensität übergeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe durch Einwirkung von Dimethylamin oder Diäthylamin auf Dimethyl- oder Diäthylamidonaphtophenoxazinchlorid bezw. auf die entsprechenden Basen und Oxydation der entstehenden Condensationsproducte.

PATENTANMELDUNG F. 4712. Kl. 22.
FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung grauer basischer Farbstoffe durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl- resp. Nitrosodiäthylanilin auf 1.5 Dioxynaphtalin und 1.2 Tetroxydinaphtyl.

Vom 11. April 1890. — Ausgelegt d. 25. August 1890.

Wir haben gefunden, dass durch Einwirkung von salzsauren dialkylirten Nitrosoanilinen auf 1,5 Dioxynaphtalin und auf 1,2 Tetroxydinaphtyl graue basische Farbstoffe entstehen, welche theils zum Druck, theils zum Färben tannirter Baumwolle dienen.

I. 16 kg 1,5 Dioxynaphtalin werden mit 18,6 kg salzsaurem Nitrosodimethylanilin und ungefähr 100 kg Sprit auf ungefähr 50° erhitzt, bis alles Nitrosodimethylanilin verschwunden ist. Beim Eingiessen der Reactionsmassen in Wasser scheidet sich der Farbstoff nach Zusatz von Kochsalz ab. Nach dem Filtriren und Auswaschen wird der Farbstoff direct zum Färben benutzt.

II. 16 kg 1,2 Tetroxydinaphtyl aus β-Naphtochinon werden mit 18,6 kg salzsaurem Nitrosodimethylanilin in genau derselben

*) Im Auszuge mitgetheilt.

Weise behandelt, wie in Beispiel 1. für 1,5 Dioxynaphtalin angegeben ist. Der erhaltene Farbstoff ist leichter löslich als der aus 1,5 Dioxynaphtalin erhaltene.

In gleicher Weise verfährt man bei Anwendung von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin an Stelle des Nitrosodimethylanilins.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grauer basischer Farbstoffe, darin bestehend, dass man salzsaures Nitrosodimethyl- resp. Nitrosodiäthylanilin in der Wärme auf 1,5 Dioxynaphtalin resp. 1,2 Tetroxydinaphtyl aus β-Naphtochinon einwirken lässt.

PATENTANMELDUNG F. 4666. Kl. 22.

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung grauer wasserlöslicher Farbstoffe durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl- resp. -diäthylanilin auf Schaeffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure.

Versagt Januar 1891.

Vom 19. März 1890. — Ausgelegt d. 19. Juni 1890.

Wir haben gefunden, dass sich durch Einwirkung von salzsaurem Nistrosodimethylanilin resp.-diäthylanilin auf die Schaeffersche β-Naphtolmonosulfosäure rothgraue saure Farbstoffe erhalten lassen, wenn man dabei genau, wie unten angegeben, verfährt. Vor Allem ist darauf zu achten, dass bei dieser Reaction die Wirkung freier anorganischer Säuren ausgeschlossen bleibt. Verwendet man z. B. mehr Chlorzink, als unten angegeben, so gelangt man zu Körpern, die mehr basischer als saurer Natur sind und jedenfalls nur in saurer Lösung Farbstoffcharakter haben. Die Salze dieser Körper mit Säuren lösen sich mit blaugrüner Farbe in Wasser. Wir verfahren wie folgt:

I. 1 Molecül salzsaures Nitrosodimethylanilin und 1 Molecül Schaeffer'sches β-naphtolmonosulfosaures Natron werden mit dem 4—5 fachen Gewicht Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit tritt sehr lebhafte Reaction unter Aufkochen des Eisessigs ein. Gleichzeitig nimmt die Schmelze eine lebhaft kirschrothe Färbung an. Sobald die Reaction zu Ende, wird erkalten gelassen, mit Alkali schwach alkalisch gemacht und vom entstandenen Farbstoff abfiltrirt. Derselbe bildet das Natronsalz der neuen Sulfosäure; durch Lösen in viel heissem Wasser, Filtriren von etwas Harz und Aussalzen des Filtrats mit Kochsalz, wird das Natronsalz rein für Färbereizwecke erhalten. Dasselbe ist in Wasser leicht mit violettgrauer Farbe löslich. Durch Zusatz von Aetzalkali oder kohlensaurem Alkali wird das Natronsalz aus seiner Lösung gefällt, ebenso wird durch Zusatz von Säure die freie Farbsäure gefällt.

II. 1 Molecül salzsaures Nitrosodimethylanilin und 1 Molecül Schaeffersche β-Naphtolmonosulfosäure werden in 5—6 fachem Gewicht Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Masse rein kirschroth geworden ist. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand alkalisch gemacht und wie oben weiter verfahren.

III. 1 Molecül salzsaures Nitrosodimethylanilin, 1 Molecül Schaeffer'sches β-naphtolmonosulfosaures Natron und 1 Molecül Chlorzink werden in 100facher Verdünnung mit Wasser auf ca. 70—80° C. gehalten, bis alles Nitroso verschwunden ist und die Lösung eine rein kirschrothe Farbe angenommen hat. Man lässt noch einige Zeit stehen, bis die entstandene Sulfosäure sich abgeschieden hat und die Lösung grünlichgelb geworden ist, filtrirt, löst den Rückstand in verdünnter Sodalösung, filtrirt und fällt das Filtrat mit Schwefelsäure. Die gefällte Sulfosäure wird gesammelt und in das Natronsalz umgewandelt.

Wird in den vorhergehenden drei Beispielen das salzsaure Nitrosodimethylanilin durch salzsaures Nitrosodiäthylanilin ersetzt, so erhält man ebenfalls Sulfosäuren, deren Natronsalze in Wasser leicht löslich, die dagegen selbst nur in heissem Wasser wenig löslich sind.

Diese Farbstoffe eignen sich insbesondere

für Wollfärberei sowie für Wolldruck zum Grau- und Schwarzfärben. Sie zeichnen sich durch ein ausserordentliches Egalisirungsvermögen aus. Ihre Lichtechtheit ist sehr gross.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung saurer rothgrauer Farbstoffe zum Grau- und Schwarzfärben und Drucken der Wolle, darin bestehend, dass man salzsaures Nitrosodimethylanilin resp. -diäthylanilin auf freie Schaeffer'sche Säure oder auf die Salze derselben in Gegenwart schwacher organischer Säuren oder wenig Chlorzink einwirken lässt.

Fr. P. 204545.

PATENTANMELDUNG F. 4711. Kl. 22.

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung grauer wasserlöslicher Farbstoffe durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl- resp. -diäthylanilin auf Dioxynaphtalinmonosulfosäure G.

Zusatz zu Patentanmeldung F. 4666.

Vom 11. April 1890. — Ausgelegt d. 19. Juni 1890.

Wir haben in weiterer Behandlung der Reaction zwischen dialkylirten Nitrosoanilinen und Oxynaphtalinsulfosäuren, welche nach der Beschreibung des Hauptpatentes zu sauren Farbstoffen führte, gefunden, dass analoge saure Farbstoffe entstehen, wenn man salzsaures Nitrosodimethyl- oder -diäthylanilin auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure G einwirken lässt. Man gelangt auf diese Weise zu grauen bis schwarzen Farbstoffen von grossem Egalisirungsvermögen, die auf Wolle in saurem Bade vollständig aufziehen.

Darstellung des Reactionsproductes zwischen Nitrosodimethylanilin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure G.

26,3 kg Dioxynaphtalinmonosulfosaures Natron G. werden mit 18,6 kg salzsaurem Nitrosodimethylanilin, 13,6 kg Chlorzink und ungefähr 200 kg Sprit zunächst bei 50—60°, später 60—70° erhitzt unter gutem Rühren, bis alles Nitrosodimethylanilin verschwunden ist. Die Operation ist gewöhnlich nach ungefähr 6 Stunden beendigt. Es hat sich alsdann das Zinksalz des entstandenen Farbstoffs ausgeschieden. Dasselbe wird auf dem Filter gesammelt und kann direct zum Färben benutzt werden.

In analoger Weise wird die Herstellung des Farbstoffs aus Nitroso-diäthylanilin ausgeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grauer Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatente genannten Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure die Dioxynaphtalinmonosulfosäure G zur Verwendung bringt und auf letztere Nitrosodimethylanilin resp. Nitrosodiäthylanilin einwirken lässt.

No. 45786. Kl. 22. KERN & SANDOZ in BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung des Gallussäuremethyläthers und eines Farbstoffes aus demselben.

Vom 3. April 1887 ab.

Ausgelegt d. 19. December 1887. — Ertheilt d. 7. November 1888.

Bis jetzt sind von der Gallussäure nur der Aethyl- und Amyläther beschrieben worden, und Ernst & Zwenger sagen in ihrer Abhandlung: „Ueber die Aether der Gallussäure" (Ann. d. Ch. 159, S. 27) ausdrücklich: Aus „reinstem" käuflichen Methyl-

alkohol wurde nicht der Methyläther, sondern wieder nur der Aethyläther der Gallussäure erhalten.

Erfinder geben an, dass diese Behauptung von Ernst & Zwenger auf einem Irrthum beruht, indem sie den Methyläther sowohl aus Gallussäure als auch aus Tannin und Methylalkohol erhalten haben.

Dieser Methyläther krystallisirt aus Methylalkohol in wasserfreien rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 202°.

Er löst sich in heissem Wasser leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 100—110° Krystallwasser verlieren.

Darstellung des Aethers.

20 kg Gallussäure $C_6 H_2 (OH)_3 COOH + H_2O$ werden in 50 l Methylalkohol in einem mit Rückflusskühler verbundenen Apparat heiss aufgelöst, und es wird trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis keine erhebliche Absorption mehr stattfindet. Lässt man nun erkalten und ruhig stehen, so krystallisirt ein Theil des Aethers in schönen wasserfreien Krystallen aus.

Zur Gewinnung der ganzen Menge Aether destillirt man den Methylalkohol ab und trocknet in einer offenen, auf dem Wasserbad erwärmten Schale.

Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Entwässert man die Gallussäure vor dem Lösen in Methylalkohol und leitet nur 3—5 % trockenes Salzsäuregas ein, so tritt die Aetherificirung nach 2—3 Tagen ebenfalls vollständig ein.

Am bequemsten ist folgendes Verfahren:

40 kg krystallisirte Gallussäure und 80 kg Methylalkohol werden mit 4 kg concentrirter Schwefelsäure langsam vermischt und diese Mischung während 8—10 Stunden am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten.

Man lässt dann über Nacht stehen, destillirt den Methylalkohol beinahe vollständig ab und vermischt den Rückstand mit 50 l kaltem Wasser, filtrirt, wäscht den schön krystallisirten Aether mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei 60—80°.

Aus gutem Tannin erhält man den Gallussäuremethyläther ebenfalls in guter Ausbeute, wenn man eine methylalkoholische Lösung desselben mit trockenem Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure behandelt.

Man verfährt in gleicher Weise wie oben unter Anwendung von 40 kg Tannin, 80 kg Methylalkohol und 12 kg concentrirter Schwefelsäure.

Farbstoff aus Gallussäuremethyläther.

10 kg Gallussäuremethyläther, 12 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin und 80 kg Methylalkohol werden in einem Apparat mit Rückflusskühler unter gutem Rühren 4 Stunden zum Sieden erhitzt.

Der sich bildende Farbstoff scheidet sich schon in der Wärme zum grössten Theil als salzsaures Salz in kleinen braunen Nadeln krystallinisch aus. Nach dem Erkalten filtrirt man den Alkohol ab, wäscht mit solchem etwas nach und trocknet.

Man kann den Farbstoff in Wasser lösen, filtriren und aus dem Filtrat aussalzen.

Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man Aethylalkohol anwendet oder wenn man in wässeriger Lösung operirt.

Der Farbstoff (Prune genannt) unterscheidet sich vortheilhaft von dem nach Patent No. 19580 aus Gallussäure dargestellten, durch seine Leichtlöslichkeit selbst in kaltem Wasser, durch seine grosse Verwandtschaft zu den gebräuchlichen Beizen. Da er sehr licht- und waschecht ist, eignet er sich besonders für die Baumwollfärberei.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Gallussäuremethyläther, darin bestehend, dass man eine methylalkoholische Lösung von Gallussäure oder Tannin mit Salzsäuregas oder mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.
2. Darstellung eines Farbstoffes nach Patent No. 19580, Anspruch 2., wobei an Stelle der dort angegebenen Gallussäure der Gallussäuremethyläther tritt, also durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf den Gallussäuremethyläther.

A. P. 396574. Kern. Im Handel unter der Bezeichnung „Prune", vergl. B. I S. 269.

No. 48996. Kl. 22. JOH. RUD. GEIGY & Co. in BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten Farbstoffes durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallaminsäure.

Vom 19. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 16. Mai 1889. — Ertheilt d. 14. August 1889.

In gleicher Weise wie durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure und deren Aether (Patent No. 19580 und 45786) blauviolette Farbstoffe gebildet werden, welche unter den Bezeichnungen Gallocyanin, Prune u. s. w. im Handel vorkommen, entsteht auch aus der Gallaminsäure durch Condensation mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in wässeriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung ein blauvioletter Farbstoff, welcher sich in Form seiner Bisulfitverbindung zum Druck eignet.

2 Theile Gallaminsäure werden mit 3 Theilen salzsaurem Nitrosodimethylanilin in irgend einem Lösungsmittel, am besten in Essigsäure, bis zur eintretenden Reaction erwärmt, worauf dieselbe ohne weiteres Erwärmen zu Ende geht.

Nach dem Erkalten wird der in grünlichen Blättchen ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und getrocknet; er löst sich in Wasser mit violetter, in Säuren mit fuchsinrother, in concentrirter Lauge mit rothvioletter Farbe. Giesst man die alkalische Lösung des Farbstoffes in Wasser, so scheidet sich die freie Farbbase in violettrothen Flocken ab, und zwar in so vollständiger Weise, dass das Filtrat farblos abläuft. Die Farbstoffe der Patente No. 19580 und 45786 bleiben bei der gleichen Behandlung in Lösung.

Um den Farbstoff in eine zum Druck geeignete Form zu bringen, wird derselbe in seine Bisulfitverbindung übergeführt.

Patent-Anspruch:

Darstellung eines Farbstoffes nach Patent No. 19580, Anspruch 2., wobei an Stelle der dort angegebenen Gallussäure die Gallaminsäure tritt, durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf die Gallaminsäure.

Fr. P. 196146. A. P. 410738 (R. Geigy) E. P. 1889 No 2941.

Das dem Gallocyanin in Eigenschaften und Anwendung ausserordentlich ähnliche Product kommt unter der Bezeichnung Gallaminblau in den Handel.

No. 50998. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE in BASEL (SCHWEIZ).

(Uebertragen auf Durand & Huguénin.)

Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und dem krystallisirten Condensationsproduct aus Tannin und Anilin.

Vom 23. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 19. August 1889. — Ertheilt d. 22. Januar 1890.

Bei mehrstündigem Erhitzen von Tannin mit Anilin entsteht nach H. Schiff ein gut krystallisirender Körper (Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XV S. 2591).

Ganz in demselben Sinne reagiren auch die Homologen des Anilins, das o- und p-Toluidin, sowie das technische Xylidin.

Die Natur dieser gut krystallisirenden Condensationsproducte ist noch nicht mit Bestimmtheit aufgeklärt; jedoch scheinen sie nach den Beobachtungen der Erfinder anilidartige Verbindungen des Tannins zu sein.

Lässt man auf diese Condensationsproducte in siedendem Alkohol salzsaures Nitrosodimethylanilin einwirken, so krystallisiren aus dem Reactionsgemisch blaue spritlösliche Farbstoffe aus, die durch Erwärmen mit Natriumbisulfitlösung und Alkohol in lösliche, in feinen hellgrünen Nädelchen

krystallisirende Verbindungen übergeführt werden.

Diese Bisulfitverbindungen lösen sich kaum in kaltem Wasser, leicht aber in heissem mit blauer Farbe und färben mit Tannin, Thonerde oder Chrom gebeizte Baumwolle lebhaft blau bis blauviolett. Beim Druck auf mit Thonerde oder Chrom gebeizte Baumwolle entstehen ebenfalls blaue Töne.

Beispiel: 1 kg des krystallisirten Condensationsproductes aus Tannin mit Anilin und 1 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin werden mit 10 l Alkohol (der durch andere Lösungsmittel, wie Essigsäure, Wasser ersetzt werden kann) zum Sieden erhitzt, bis keine unangegriffene Nitrosoverbindung mehr vorhanden ist. Das braune Reactionsgemisch wird filtrirt und der Rückstand mit Sprit gewaschen, bis der letztere rein blau abläuft. Der Farbstoff bleibt dann als glänzendes, olivengrünes Krystallpulver auf dem Filter zurück.

Von den Producten, welche sich von der Gallussäure und den Nitrosokörpern ableiten, wie Gallocyanin, Prune u. s. w., unterscheidet sich der Farbstoff leicht durch seine völlige Unlöslichkeit in Wasser und Alkalien.

Verdünnte Säuren lösen ihn spärlich mit rother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn blauviolett, durch Eingiessen in Wasser wird der Farbstoff wieder vollständig in dunkelvioletten Flocken gefällt.

Durch Umkrystallisiren des Farbstoffes aus Anilin erhält man ein Product mit kupferigem Aussehen, das sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mehr blau, sondern mit kirschrother Farbe löst.

Wird der Farbstoff bei niederer Temperatur mit rauchender Schwefelsäure von 24% Anhydridgehalt sulfirt, so entsteht eine Sulfosäure, deren Ammoniaksalz sich in Wasser mit reinblauer Farbe löst und auf Wolle im sauren Bade indulinartige aber nicht besonders echte Nüancen giebt.

Bessere Resultate als die Sulfirung, um den Farbstoff in den wasserlöslichen Zustand überzuführen, liefert das folgende Verfahren:

5 Theile Farbstoff werden mit 20 Theilen Sprit und 20 Theilen 40 proc. Bisulfitlösung am Rückflusskühler einige Zeit erwärmt. Das anfänglich dunkle Gemenge verwandelt sich bald in einen dicken Brei hellgrüner Krystalle, welchen man mit Wasser verdünnt, filtrirt, presst und mit der nöthigen Menge Wasser zu einer Paste von beliebiger Stärke anreibt.

Verbindungen von ganz ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn man in obigem Beispiel das Condensationsproduct aus Tannin und Anilin durch die Einwirkungsproducte von Tannin auf o- und p-Toluidin, sowie auf Xylidin ersetzt.

An Stelle von Nitrosodimethylanilin lassen sich auch die Nitrosoderivate des Diäthylanilins, des Methyläthylanilins und das Chinondichlordiimid verwenden.

Die hierbei entstehenden Producte zeigen jedoch keine Vortheile vor dem einfachsten Derivat aus Nitrosodimethylanilin.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes, darin bestehend, dass man an Stelle des im Patent No. 19580 genannten Tannins das durch Erhitzen von Tannin mit Anilin entstehende krystallisirte Condensationsproduct in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin erwärmt und den entstehenden, in Wasser unlöslichen Farbstoff durch Behandeln mit Natriumbisulfit wasserlöslich macht.

Fr. P. 199850. E. P. 1889 No. 11848. A. P. 420164 (J. Mohler).

No. 54114. Kl. 22. L. DURAND, HUGUÉNIN & Co. in BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung von Gallocyaninfarbstoffen.

Vom 22. September 1889 ab.

Ausgelegt d. 5. Juni 1890. — Ertheilt d. 24. September 1890.

Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf die bisher noch nicht dargestellten Gallonaphtylamide (Condensationsproducte von Tannin mit α- und β-Naphtylamin) erhält man Farbstoffe, die den in Patent No. 19580 beschriebenen Gallocyaninen ähnlich sind.

Die Bildung dieser Farbstoffe erfolgt am

besten, indem man ungefähr gleiche Theile Gallonaphtylamid und salzsaures Nitrosodimethylanilin in weingeistiger oder essigsaurer Lösung so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis reichliche Krystallisation des Farbstoffes und Umschlag der Färbung des Lösungsmittels in Roth das Ende der Reaction anzeigen.

Der gebildete Farbstoff kann auf gewohnte Weise durch Filtriren und Auswaschen rein erhalten werden; derjenige aus α-Naphtylamin ist etwas löslicher als der aus β-Naphtylamin, und giebt ersterer mehr rothviolette Nüance beim Ausfärben, während der letztere einen blaueren Ton erzeugt. Zwecks ihrer Anwendung werden beide mit Natriumbisulfit in die Doppelverbindung übergeführt.

Die Nitrosoverbindungen anderer tertiärer aromatischer Amine und die Chlorchinonimide geben in ähnlicher Weise mit den Gallonaphtylamiden Farbstoffe, welche aber den obengenannten hinsichtlich ihrer Eigenschaften nachstehen; ebenso erhält man mit den substituirten Amidoderivaten, die durch Condensation von Catechin mit Anilin, Toluidin, Xylidin, α- und β-Naphtylamin hergestellt werden, den Gallocyaninen ähnliche, aber weniger lebhafte Farbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Gallocyaninfarbstoffen nach Patent No. 19580, darin bestehend, dass man an Stelle der dort angewendeten Tannine die durch Condensation von Tannin mit α- oder β-Naphtylamin erhaltenen Gallonaphtylamide auf salzsaures Nitrosodimethylanilin einwirken lässt.

Fr. P. 200854.

No. 53315. Kl. 22. L. DURAND, HUGUÉNIN & Co. in BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten des Tannins mit α- und β-Naphtylamin.

Vom 22. September 1889 ab.
Ausgelegt d. 10. April 1890. — Ertheilt d. 23. Juli 1890.

Durch Condensation des Tannins mit α- und β-Naphtylamin erhält man Gallonaphtylamide. Zur Darstellung derselben verfährt man am einfachsten in der Weise, dass man trockenes Tannin in die dreifache Menge des geschmolzenen α- oder β-Naphtylamins einträgt und hierauf so lange unter langsamer Steigerung der Temperatur von 160—180° erhitzt, als noch lebhaftes Schäumen das Entweichen von Wasserdämpfen beweist. Beim Erkalten krystallisirt das gebildete Gallonaphtylamid (α und β) bald aus; man giesst am besten die noch flüssige Schmelze in Benzol oder ein anderes Lösungsmittel, welches den Ueberschuss des angewendeten Naphtylamins gelöst erhält, das Amid hingegen nicht aufnimmt.

α- und β-Gallonaphtylamid sind in Aethylalkohol und Holzgeist sehr leicht löslich und krystallisiren daraus beim Verdunsten in körnigen Aggregaten. Eisessig löst dieselben ebenfalls leicht, hingegen sind sie in weingeistfreiem Aether ziemlich schwer löslich und noch schwerer selbst in kochendem Benzol und Toluol. Man benutzt diese Eigenschaft wie angegeben, bei der Herstellung der neuen Körper zu deren Reinigung von überschüssigem Naphtylamin.

In siedendem Wasser sind die beiden Gallonaphtylamide etwas löslich und krystallisiren daraus beim Erkalten; α-Gallonaphtylamid fällt in glänzenden Blättern von schwachgelber Farbe aus, während β-Verbindung kleinere körnige Krystalle bildet. Dabei findet jedoch theilweise Verharzung der Substanz und Rückbildung freien Naphtylamins statt. Zusatz von Säure, auch in geringer Menge, zur kochenden wässerigen Lösung befördert diese Rückbildung. Behandelt man die Krystalle aus wässeriger Lösung von neuem mit Benzol, um sie vom Naphtylamin zu befreien, so zerfallen sie zu amorphem Pulver und zeigen nach wieder-

holter Behandlung mit Benzol die Schmelzpunkte:

Gallo-α-Naphtylamid . . . . 163° C.
Gallo-β-Naphtylamid . . . . 216° C.

Höher erhitzt, zersetzen sie sich.

Die Gallonaphtylamide können verschiedene technische Verwendungen finden. Man kann z. B. durch Einwirkung von Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine und von Chlorchinonimiden auf dieselben Gallocyanine darstellen.

Durch Condensation von Catechin mit Anilin, Toluidin. Xylidin, α- und β-Naphtylamin etc., erhält man ebenfalls substituirte Amidoderivate, die noch zur Herstellung von Gallocyaninen gebraucht werden können.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von α- und β-Gallonaphtylamid durch Condensation von α- und β-Naphtylamin mit Tannin.

Fr. P. 200854.

No. 55942. Kl. 22. KERN & SANDOZ in BASEL.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin.*)

Vom 27. September 1889. — Ausgelegt d. 27. März 1890. — Ertheilt d. 4. Februar 1891.

Die von Nietzki und Otto (Berl. Ber. 21. 1741) beschriebene Anilinverbindung des Gallocyanins lässt sich durch gewöhnliche und durch anhydridhaltige Schwefelsäure in eine Sulfosäure überführen, die in Wasser an und für sich auch löslich ist, deren Salze aber mit blauvioletter Farbe leicht löslich sind und sich in dieser Form zum Färben und Drucken eignen; auf chromgebeizter Wolle erhält man mit diesen Sulfosäuren sogar grünblaue Nüancen, die sich durch bedeutende Echtheit auszeichnen.

Es wurde ferner gefunden, dass auch eine Anilinverbindung des Gallocyanins erhalten wird, wenn man dasselbe mit überschüssigem Anilin nur bis 100° C. erhitzt. Das Gallocyanin löst sich erst und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse von grünglänzenden Blättchen. Diese Anilinverbindung giebt wie die Nietzki'sche unter den gleichen Umständen eine Sulfosäure, die für sich in Wasser unlöslich, deren Salze aber leicht löslich sind und die ein grosses Färbevermögen zeigen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe durch Behandeln der Anilinverbindungen des Gallocyanins mit Schwefelsäure und Ueberführen der gewonnenen Sulfosäure in deren Salze.

Fr. P. 201465.

PATENTANMELDUNG L. 7524. Kl. 22. KERN & SANDOZ in BASEL.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin.

Vom 8. Januar 1890. — Ausgelegt d. 12. Mai 1890.

In dem Verfahren des D. R. P. 55942, betr. die Ueberführung der Anilinverbindungen des Gallocyanins in Sulfsäuren und deren Salze, lassen sich auch die Homologen der Anilinverbindungen des Gallocyanins verwenden.

1. Paratoluidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . . . . 100°
2. Paratoluidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . . . . 150°
3. Orthotoluidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . . . . 100°
4. Orthotoluidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . . . . 150°
5. Metaxylidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . . . . 100°
6. Metaxylidinverbindung des Gallocyanins entsteht bei . . . . . 150°

Das Verfahren zur Ueberführung dieser Verbindung des Gallocyanins in Sulfosäuren

*) Im Auszuge mitgetheilt.

ist dasselbe wie das des Hauptpatentes; 1 Theil der betr. Verbindung wird mit 1 Theil Schwefelsäure (66° Bé) bei 100° zwei Stunden lang erhitzt, dann die Schmelze in Wasser gegossen; die Sulfosäure, welche sich unlöslich ausscheidet, ausgewaschen und durch Lösen in einem Alkali und Eindampfen als Salz gewonnen. Anstatt der 66° Schwefelsäure kann auch Schwefelsäure mit 25% Anhydridgehalt verwendet werden; man lässt dann bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis sich die Gallocyaninverbindung gelöst hat. Nachher giesst man auf Eis etc.

Patentanspruch:

Bei dem durch Anspruch des Hauptpatentes geschützten Verfahren der Ersatz der Gallocyaninverbindungen des Anilins durch diejenigen des Paratoluidins, des Orthotoluidins und Metaxylidins.

No. 52045. Kl. 22. DAHL & Co. IN BARMEN.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffes aus Blauholzextract und Nitrosodimethylanilin.

Vom 9. November 1889 ab.

Ausgelegt d. 30. December 1889. — Ertheilt d. 9. April 1890.

Der Farbstoff des Blauholzes färbt bekanntlich Baumwolle, welche mit Eisen, Kupfer, Chrom oder Alaun vorgebeizt ist, violett, blau oder blauschwarz. Diese Färbungen sind jedoch sehr empfindlich gegen Säuren.

Durch Einwirkung von salzsauren Nitrosodimethylanilin auf eine wässerige (auch alkoholische oder essigsaure) Lösung des Blauholzextraktes entsteht ein neuer Farbstoff, der sich mit dunkelblaugrüner Farbe in Wasser löst und mit Eisensalz vorgebeizte Baumwolle direct tiefschwarz färbt. Die Farbe schlägt durch Mineralsäuren nicht um, ist walk- und wasserecht.

Beispiel: 20 kg trockenes Blauholzextract werden in ca. 100 l heissem Wasser gelöst und in die heisse Lösung 20 kg mit wenig Wasser angerührtes salzsaures Nitrosodimethylanilin unter gutem Umrühren eingetragen. Nach kurzem Erwärmen auf 90 bis 100° C. beginnt eine Reaction, welche beendigt ist, sobald kein Schäumen mehr stattfindet: Die so erhaltene dunkelgrüne Lösung lässt man abkühlen und fällt alsdann den Farbstoff mit Kochsalz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffes durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf eine Lösung von Blauholzextract.

No. 45268. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen der dialkylirten Metaamidophenole und zur Ueberführung derselben in Farbstoffe durch Condensation mit aromatischen Aminen.

Vom 28. Februar 1888 ab.

Ausgelegt d. 18. Juni 1888. — Ertheilt d. 26. September 1888.

Die tertiären Alkylderivate des m-Amidophenols lassen sich durch Behandlung mit salpetriger Säure bezw. deren Salzen und Aethern in gut charakterisirte und äusserst reaktionsfähige Mononitrosoverbindungen überführen, welche nach mehrfachen Richtungen hin, eine gewerbliche Verwendung in Aussicht stellen. Insbesondere condensiren

sich diese Nitrosokörper mit einer Reihe von primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen zu Gliedern einer neuen Farbstoffklasse.

Als Repräsentanten dieser Klasse beschreiben wir im Nachstehenden die blauen Farbstoffe, welche durch Condensation der Nitrosoverbindung des Diäthyl-m-Amidophenols mit α - Naphtylamin bezw. mit dessen Monoäthyl- oder Dimethylderivaten entstehen.

I. Darstellung der Nitrosoverbindungen des Diäthyl- bezw. Dimethyl-m-Amidophenols.

10 kg Diäthyl-m-Amidophenol werden in 30 kg Salzsäure (enthaltend 32 % HCl) gelöst. In die durch Eintragung von Eisstücken auf 0° abgekühlte Lösung lässt man dann eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 4,4 kg Natriumnitrit (von 96 % NO_2Na) in 9 l Wasser langsam einfliessen und erhält die Temperatur der Mischung auf 0°. Das sich in gelben Kryställchen abscheidende salzsaure Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol wird abfiltrirt, gepresst und bei Lufttemperatur getrocknet. Die Nitrosirung des Dimethyl-m-Amidophenols erfolgt in gleicher Weise unter Anwendung von 5,3 kg Natriumnitrit (96 % NO_2Na) auf je 10 kg Dimethyl-m-Amidophenol. Das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung scheidet sich bei der Darstellung ebenfalls in gelben bis orangegelben Kryställchen aus. In Wasser lösen sich die salzsauren Salze beider Nitrosoverbindungen leicht mit gelbrother Farbe.

II. Darstellung der Farbstoffe.

1. Zur Darstellung eines blauen Condensationsproductes aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und α-Naphtylamin erhitzt man eine Mischung von 10 kg salzsaurem α-Naphtylamin, 40 kg Eisessig und 20 l Wasser in einem emaillirten Kessel auf 60° C., setzt dann unter beständigem Rühren 10 kg salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol hinzu und steigert die Temperatur auf 100° C.

Nachdem ein Farbenumschlag nach Blau sich vollzogen hat, erwärmt man die Mischung noch weitere 3 Stunden auf 100° C., lässt dann die Schmelze auf 30° C. abkühlen und mischt sie mit 25 l Wasser. Der ausgeschiedene blaue Farbstoff wird dann filtrirt, mit 100 l Wasser ausgekocht und nach dem Abkühlen der Mischung bis auf 60° C. von Neuem filtrirt, gepresst und bei 50—60° C. getrocknet.

Das so in Form eines grünen, lebhaft bronceglänzenden Krystallpulvers erhaltene salzsaure Salz wird wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser zweckmässig in das leichter lösliche und deshalb besser verwendbare Sulfat übergeführt, indem man dasselbe in der achtfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. unter beständigem Umrühren und Erwärmen auf 60° C. auflöst und die erkaltete Lösung in ihre sieben bis achtfache Gewichtsmenge Wasser einträgt. Das Sulfat scheidet sich anfangs harzig aus, wandelt sich aber nach einigen Stunden bei zeitweisem Umrühren in ein krystallinisches Pulver um, das man dann filtrirt, mit Glaubersalzlösung von 10° B. bis zur Entfernung der freien Säure wäscht, presst und trocknet.

Bei Anwendung von freiem Naphtylamin an Stelle seines salzsauren Salzes ist die Farbstoffbildung weniger glatt und reichlich. Statt des Eisessigs lassen sich auch andere Verdünnungsmittel z. B. mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser verwenden.

2. Blauer Farbstoff aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Monoäthyl-α-Naphtylamin.

In einem emaillirten Kessel werden 10 kg Monoäthyl-α-Naphtylamin, 13,3 kg salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und 50 kg Eisessig unter beständigem Umrühren auf 110° C. erwärmt und nach dem Eintritt der tiefblauen Färbung noch eine weitere halbe Stunde auf der angegebenen Temperatur erhalten.

Nach dem Erkalten trägt man die Schmelze in 350 l heisses Wasser ein, rührt bis zur Lösung, filtrirt, und fällt nach Zusatz von 14 kg Chlorzinklösung von 70° B. den Farbstoff mit Kochsalz aus. Zur Reinigung löst man nochmals und fällt mit Chlorzink und Kochsalz.

In trockenem Zustande bildet der Farbstoff ein kupferroth glänzendes amorphes Pulver, das hinlänglich leicht in Wasser löslich ist, um in dieser Form direkt zum Drucken und Färben verwendet werden zu können.

3 **Blauer Farbstoff aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Dimethyl-α-Naphthylamin.**

Man ersetzt in der vorstehenden Vorschrift die secundäre Base durch ihre gleiche Gewichtsmenge Dimethyl-α-Naphtylamin und verfährt im übrigen wie daselbst angegeben.

In beiden Fällen können statt der Basen auch ihre salzsauren Salze zur Farbstoffcondensation verwendet werden.

Die auf dem vorstehend beschriebenen Wege erhaltenen blauen Farbstoffe färben, ihrem basischen Charakter zufolge, animalische Faser in neutralem oder schwach angesäuertem Bade direct in lebhaft blauen Tönen an und lassen sich auf Baumwolle mittelst Tanninbeizen fixiren. Die Färbungen zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Methylenblaus. Die Farbstoffcombinationen der alkylirten Naphtylamine sind grünstichiger als die des Naphtylamins.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der Mononitrosoverbindungen des Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-Amidophenols, darin bestehend, dass man je 1 Molecül eines der genannten dialkylirten m-Amidophenole mit je 1 Molecül eines Alkalinitrits und der zur Freimachung der darin enthaltenen salpetrigen Säure erforderlichen Menge einer stärkeren Mineralsäure (Salzsäure oder Schwefelsäure) bezw. mit freier salpetriger Säure oder Amylnitrit in bis auf 0° abgekühlter und freie Salzsäure enthaltender Lösung langsam und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung vermischt und die so entstandenen Mononitrosoverbindungen durch Krystallisirenlassen bezw. Aussalzen der Mischung in Form ihrer entsprechenden Hydrochlorate in fester Form abscheidet.
2. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes, darin bestehend, dass man eine mit Wasser bezw. mit Essigsäure, verdünnter Salzsäure oder Lösungen von Chlorammonium, Chlorcalcium oder Chlorzink verdünnte Mischung oder Lösung, enthaltend das Hydrochlorat der unter 1. genannten Mononitrosoverbindung des Diäthyl-m-Amidophenols und eine moleculare Gewichtsmenge von salzsaurem α-Naphtylamin mit oder ohne Zusatz von freiem α-Naphtylamin, auf eine ungefähr 100° C. betragende Temperatur erhitzt und dann den so entstandenen blauen Farbstoff durch Behandlung der Schmelze mit Wasser in Form seines schwer löslichen Hydrochlorats abscheidet bezw. durch Auflösen des letzteren in concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen der schwefelsauren Lösung durch Wasser in sein leichter lösliches Sulfat umwandelt.
3. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man eine mit den unter 2. genannten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln bereitete Mischung oder Lösung, enthaltend das Hydrochlorat der unter 1. genannten Mononitrosoverbindung des Diäthyl-m-Amidophenols und eine moleculare Gewichtsmenge von freiem oder salzsaurem Monoäthyl- bezw. Dimethyl-α-Naphtylamin auf eine ungefähr 110° C. betragende Temperatur erhitzt und dann die so entstandenen wasserlöslichen blauen Farbstoffe durch Extrahiren der Schmelze mit Wasser und Aussalzen der wässerigen Farbstofflösungen mit Kochsalz und Chlorzink abscheidet.

E. P. 1888 No. 4476. Fr. P. 189359. A. P. 431541 (Th. Reissig A. to Bad. Anilin- und Sodafabrik).. Der nach obigem Verfahren dargestellte Farbstoff kommt unter der Bezeichnung **Nilblau** in den Handel. Er färbt auf Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle ein ausserordentlich klares etwas grünstichiges Blau. Das Handelsproduct, bronceglänzende grüne Kryställchen, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser mit blauer, in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, besteht aus dem Sulfat einer Base, die man vielleicht als Dimethylphenyl-p-ammonium-α-amidonaphtoxazin bezeichnen kann:

$$HSO_4 . N(CH_3)_2 - C_6H_3 <^{N}_{O}> C_{10}H_5 - NH_2$$

No. 47375. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE in BASEL.

Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus α-Azonaphtalin-m-amidophenol bezw. den Alkylderivaten desselben.

Vom 11. September 1888 ab.

Ausgelegt d. 22. December 1888. — Ertheilt d. 27. März 1889.

Die Erfindung besteht in der Darstellung violetter, hauptsächlich aber blauer Farbstoffe aus den bei der Combination von α-Diazonaphtalin mit m-Amidophenol bezw. Dimethyl-m-amidophenol und Diäthyl-m-amidophenol entstehenden Azokörpern.

Diese Azokörper liefern bei der Behandlung mit Reductionsmitteln Gemenge von Basen, welche bereits unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs, viel rascher dagegen bei Anwendung von Oxydationsmitteln zu Farbstoffen condensirt werden.

Bei der Reduction der Azokörper, gebildet aus α-Diazonaphtalin und Dimethyl-m-amidophenol bezw. Diäthyl-m-amidophenol entstehen einerseits α-Naphtylamin und andererseits Amidodimethyl- bezw. Amidodiäthyl-m-amidophenol. Die beiden letzteren Basen sind in Wasser leicht löslich und bilden mit Säuren äusserst leicht lösliche Salze. Sie zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, für sich in wässeriger Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt, unter Abspaltung von Ammoniak in blaue Farbstoffe überzugehen.

Die Reduction der Azoderivate gelingt leicht mit den meisten der üblichen Reductionsmittel. Zweckmässig arbeitet man beispielsweise wie folgt:

20 kg α-Azonaphtalindiäthyl-m-amidophenol werden in ca. 60—80 kg starker Essigsäure gelöst. Hierauf versetzt man die Lösung mit ca. 10 kg Salzsäure und trägt in die intensiv braunroth gefärbte Flüssigkeit so lange Zinkstaub in kleinen Portionen und unter zeitweisem Abkühlen ein, bis die braunrothe Färbung beinahe verschwunden ist, was nach dem Eintragen von ca. 12—14 kg Zinkstaub eintritt. Hierauf setzt man 80 l Wasser und 20 kg Salzsäure zu, erwärmt einige Zeit auf 100° und filtrirt hierauf von dem unangegriffenen Zinkstaub ab.

Die Abscheidung und Reindarstellung der Basen aus der Reductionsflüssigkeit ist wegen der grossen Tendenz, sich bei Gegenwart von Sauerstoff zu Farbstoffen zu condensiren, eine umständliche. Die Isolirung der Basen ist auch gar nicht nöthig, indem es leicht gelingt, die nach der Reduction in Lösung befindlichen Basen direct auf Farbstoffe zu verarbeiten.

Bei der Oxydation des Gemisches von Reductionsproducten, wie es durch Reduction der Azokörper erhalten wird, ist es zu empfehlen, so viel Salzsäure hinzuzufügen, als nöthig ist, um die Basen in Form ihrer neutralen Salze in Lösung zu bringen.

Als Oxydationsmittel können verwendet werden: Ferricyanüre, Hypochlorite, Eisenchlorid, Permanganate, Superoxyde, insbesondere aber Chromate.

Man verfährt bei der Oxydation zum Beispiel wie folgt:

Man verdünnt die in der vorher beschriebenen Weise erhaltene Lösung der Reductionsproducte auf ca. 400 l und versetzt dieselbe so lange nach und nach mit einer Lösung von Kaliumbichromat, welche 10—12 kg des Salzes enthält, bis eine filtrirte Probe der Farbbrühe, auf weiteren Zusatz von Bichromat und darauf folgendes Aufwärmen, keine Abscheidung des blauen Farbstoffes mehr giebt. Man kocht nach einiger Zeit auf, salzt den Farbstoff aus, filtrirt noch warm ab, presst und trocknet.

Durch Umlösen wird der Farbstoff gereinigt. Derselbe bildet ein metallglänzendes Pulver. Das Chlorhydrat löst sich schwer in heissem Wasser mit grünblauer Farbe, leichter in verdünntem Alkohol. Die verdünnten alkoholischen Lösungen zeigen eine kupferrothe Fluorescenz. Die blaugefärbten Farbstofflösungen werden auf Zusatz von Reductionsmitteln entfärbt, beim Hinzufügen von Oxydationsmitteln wird die blaue Färbung wieder hergestellt.

Statt des Chlorhydrates kann auch das leichter lösliche Sulfat verwendet werden. Der so erhaltene Farbstoff färbt die animalische Faser, sowie tannirte Baumwolle blau.

Ganz auf dieselbe Weise, wie durch Reduction von α-Azonaphtalindiäthyl-m-amidophenol und darauf folgende Oxydation der erhaltenen Producte ein blauer Farbstoff entsteht, wird aus dem α-Azonaphtalin-dimethyl-m-amidophenol ein blauer Farbstoff gebildet, der mit dem ersteren grosse Aehnlichkeit zeigt, sich aber durch die geringere Löslichkeit seiner Salze in Wasser unterscheidet.

Der Farbstoff, welcher aus dem α-Azonaphtalin-m-amidophenol durch Reduction und darauf folgende vorsichtige Oxydation erhalten werden kann, ist violett, beansprucht jedoch kein technisches Interesse.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass die aus α-Diazonaphtalin und dem Dimethyl-m-amidophenol bezw. Diäthyl-m-amidophenol entstehenden Azokörper der Reduction unterworfen werden und das hierbei entstehende Gemisch von α-Naphtylamin und Amidodimethyl-m-amidophenol bezw. Amidodiäthyl-m-amidophenol, mit folgenden Oxydationsmitteln behandelt wird: Ferricyankalium, Chlorkalklösung, Eisenchlorid, Kaliumpermanganat, Bleisuperoxyd, insbesondere aber mit Kaliumbichromatlösung.

A. P. 404309, 402980 (J. Schmid. A. to Ges. f. chem Ind. Basel). Fr. P. 192987. Das Oxydationsproduct von Amidodimethylmetaamidophenol und α-Naphtylamin dürfte mit dem Einwirkungsproduct von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf α-Naphtylamin (Nilblau) identisch sein, vergl. das vorstehende D. R. P. 45268. In ähnlicher Weise bildet sich Meldolablau durch Oxydation aus β-Naphtol und Dimethyl-p-phenylendiamin und durch Erhitzen von β-Naphtol und Nitrosodimethylanilin.

No. 49844. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung neuer basischer Farbstoffe.

Vom 29. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 1. Juli 1889. — Ertheilt d. 23. October 1889.

Die badische Anilin- und Sodafabrik stellt durch Einwirkung von salzsaurem p-Nitroso-m-oxydimethylanilin bezw. p-Nitroso-m-oxydiäthylanilin auf salzsaures α-Naphtylamin bezw. dessen alkylirte Derivate blaue Farbstoffe dar.

Ganz ähnliche Producte gewinnt die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel dadurch, dass sie das Einwirkungsproduct von α-Diazonaphtalin auf m-Oxydimethyl- bezw. -diäthylanilin der Reduction unterwirft und die dabei entstehenden Körper, ohne dieselben vorher zu isoliren, zusammen oxydirt.

Blaue Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften, wie die der obengenannten, kann man nun auch erhalten durch directe Einwirkung gewisser Amidoazoverbindungen bezw. deren Salze auf aromatische Basen bezw. deren Salze bei einer Temperatur von 150—180°.

Zur Erzielung besserer Ausbeuten ist es zweckmässig, die salzsauren Salze der Componenten und ein passendes Verdünnungsmittel anzuwenden, um die innige Berührung der Substanzen zu ermöglichen und eine homogene Schmelze zu erhalten.

Zur Erzeugung dieser neuen basischen Farbstoffe eignen sich besonders die in der folgenden Tabelle I aufgeführten Azoverbindungen und aromatischen Amine.

Tabelle I.

	Einerseits:		Andererseits:
1.	Die aus Diazobenzol, o-, m- oder p-Diazotoluol, α-Diazonaphtalin, β-Diazonaphtalin, Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und m-Oxymonomethylanilin, m-Oxymonoäthylanilin, m-Oxydimethylanilin, m-Oxydiäthylanilin gebildeten Azoverbindungen.	+	α-Naphtylamin, Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin, Dimethyl-α-naphtylamin, Diäthyl-α-naphtylamin.

	Einerseits:		Andererseits:
2.	Die aus den unter 1. genannten Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen und α-Naphtylamin, Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin, Dimethyl-α-naphtylamin, Diäthyl-α-naphtylamin gebildeten Azoverbindungen.	+	m-Oxymonomethylanilin, m-Oxymonoäthylanilin, m-Oxydimethylanilin, m-Oxydiäthylanilin.

Durch Combination der unter 2. genannten Azoverbindungen und Amine entstehen dieselben Farbstoffe, nur in geringerer Ausbeute, wie durch Condensation der unter 1. aufgeführten. Auch ist zu bemerken, dass nach 1. bei Combination von Benzol-, Toluol-, Naphtalin-α-, Naphtalin-β-azo-, Diphenylen-, Ditolylendisazo-m-oxymonomethyl- oder -m-oxymonoäthylanilin speciell mit Dimethyl-α-naphtylamin, in sehr geringer Ausbeute, Farbstoffe von weniger reiner Nüance entstehen.

Ersetzt man die in dieser Tabelle unter 1. in der zweiten Colonne genannten Basen durch Phenyl-α-naphtylamin, Tolyl-α-naphtylamin, oder α-Dinaphtylamin, so resultiren in sehr geringer Ausbeute blaue Farbstoffe, deren Salze jedoch nicht wasserlöslich, sondern spritlöslich sind.

Die salzsauren bezw. schwefelsauren Salze aller durch Combination nach Tabelle I. entstehenden Farbstoffe sind dagegen mehr oder weniger leicht in kaltem oder heissem Wasser löslich. In Bezug auf die Nüance bezw. die Wasserlöslichkeit der 20 nach Tabelle I. möglichen Farbstoffe ist zu bemerken, dass in die mit dem Naphtalinrest verbundene Amidogruppe eintretende Alkylgruppen hauptsächlich auf grössere Wasserlöslichkeit der salzsauren Salze, weniger auf eine Nüancenverschiebung von Blau mit Rothstich nach Blau mit Grünstich hinwirken, während in die mit dem Benzolrest verbundene Amidogruppe eintretende Alkylgruppen ganz besonders starke Nüancenunterschiede hervorrufen.

Die aus unsubstituirtem α-Naphtylamin entstehenden Farbstoffe bilden schwer lösliche salzsaure, leichter lösliche schwefelsaure Salze; die von alkylirten α-Naphtylaminen sich ableitenden salzsauren Farbstoffsalze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich.

Bei Darstellung von in der am Naphtalinrest haftenden Amidogruppe alkylirten Farbstoffen ist es zweckmässig, keinen Naphtalin-α-azokörper anzuwenden, da das sich während der allmählich vorhergehenden Umsetzung aus der Azoverbindung abspaltende α-Naphtylamin vermöge seiner in diesem Falle ganz besonders grossen Reactionsfähigkeit partiell auf noch unangegriffene Azokörper unter Bildung von Farbstoff einwirkt, dessen Chlorhydrat, wie oben angedeutet, in Wasser sehr schwer löslich ist, während nebenbei nur ca 30% von der erwarteten Menge an wasserlöslichem Farbstoff entsteht.

Die in der ersten Colonne der Tabelle I. genannten Diazoverbindungen können auch durch deren Sulfosäuren ersetzt werden. So condensiren sich z. B. die aus diazotirter Sulfanilsäure oder α-Naphtionsäure oder β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) etc. gewonnenen Azokörper nach dem Schema 1. oder 2. in ganz ähnlicher Weise.

Anders constituirte violette bis blaue Farbstoffe, welche jedoch in tinctorieller Beziehung werthlos sind, entstehen nach:

Tabelle II.

	Einerseits:		Andererseits:
1.	aus den Amidoazoverbindungen, gewonnen aus den in Tabelle I unter 1. bereits genannten Diazoverbindungen, und Anilin, Mono-, Dialkylanilin, Diphenylamin,	+	m-Amidophenol oder dessen in der NH_2 Gruppe alkylirten Derivaten;
2.	aus den Azoverbindungen, gewonnen durch Kuppelung der in Tabelle I. unter 1. und 2. genannten Diazoverbindungen mit m-Amidophenol oder m-Oxydiphenylamin,	+	den in Tabelle I. unter 1. in der zweiten Colonne genannten aromatischen Basen oder Diphenylamin;
3.	aus der in Tabelle I. unter 1. in der ersten Colonne genannten Azoverbindungen	+	Diphenylamin.

Der Process verläuft in allen Fällen so, dass die Azogruppe der Azoverbindung sich spaltet, indem 1 Mol. Base oder Amidosulfosäure frei wird, zu deren Bildung zwei Wasserstoffatome von der beigemischten aromatischen Base bezw. deren salzsaurem Salze entlehnt werden, z. B.

1. 1 Mol. Benzolazo-m-oxydimethylanilin + 1 Mol. α-Naphtylamin = Anilin + blauer Farbstoff;
2. 1 Mol. Naphtalin-α- (oder β-) azo-m-oxydiäthylanilin + 1 Mol. α-Naphtylamin = α-(oder β-) Naphtylamin + blauer Farbstoff;
3. 1 Mol. Benzol-p-sulfosäure-azo- oder Naphtalin ($\alpha_{,}$) -sulfosäure- ($\alpha_{,,}$) azo-m-oxymonomethylanilin + 1 Mol. Monoäthyl-α-naphtylamin = Sulfanilsäure oder Naphtionsäure + blauer Farbstoff;
4. 1 Mol. Benzolazo-m-oxydimethylanilin + 1 Mol. p-Tolyl-α-naphtylamin = Anilin + blauer Farbstoff (spritlöslich);
5. 1 Mol. Benzolazo-dimethyl-α-naphtylamin + 1 Mol. m-Oxydimethylanilin = Anilin + blauer Farbstoff;
6. 1 Mol. Kuppelungsproduct von 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 2 Mol. Oxymonoäthylanilin + 2 Mol. Monomethyl-α-naphtylamin = Tolidin + blauer Farbstoff.

Als Verdünnungsmittel bei der Schmelze dienen, je nach der Natur der Substanzen, welche in Reaction treten: Dimethylanilin, α- oder β-Naphtylamin, Glycerin. Mit letzterem erzielt man weitaus die günstigsten Resultate.

Beispiel I.

12 kg Benzolazo-m-oxydimethylanilin werden mit 6 kg Salzsäure (33 %), 9,5 kg salzsaurem α-Naphtylamin und 9 kg Glycerin zu einem Brei angerührt und allmählich auf 160—165° unter Umrühren erhitzt. Wenn alles aus der Salzsäure und dem Glycerin stammende Wasser verdampft ist, beginnt die anfangs gelbroth gefärbte, dünnflüssige Schmelze zäher zu werden. Sie verändert dabei ihre Farbe durch Braun in Schwarzgrün, wird alsdann wieder dünnflüssiger und schliesslich bei kurz andauernder Gasentwickelung blau, wobei sich metallisch grün glänzende Krystallblättchen des neuen Farbstoffes ausscheiden.

Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet. Die Schmelze wird unter starkem Umrühren in 150 l kalten Wassers gegossen und der ausgeschiedene Farbstoff nach dem Abfiltriren durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Chlorhydrat des blauen Farbstoffes krystallisirt als bronzeglänzendes Pulver aus. Dasselbe ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, mit blauer Farbe und tief dunkelrother Fluorescenz löslich und giebt, mit Alkali versetzt, eine Base, welche sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe und gelbbrauner Fluorescenz auflöst. Durch Ueberführung in sein schwefelsaures Salz wird der Farbstoff leicht in heissem Wasser löslich.

Beispiel II.

12 kg Toluol-azo-m-oxymonomethylanilin, 6 kg Salzsäure (33 %), 12 kg salzsaures Diäthyl-α-naphtylamin, 12 kg Glycerin werden wie in Beispiel I. verarbeitet. Die Schmelze scheidet hier keine Krystalle aus, da der entstehende Farbstoff in Glycerin sehr leicht löslich ist. Der Process verläuft im übrigen unter denselben Erscheinungen und ist im Verlauf von 1—1$^1/_2$ Stunden beendigt.

Nach dem Eingiessen in 60 l heissen Wassers wird mit 15 kg Kochsalz versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des neuen Farbstoffes zunächst als Harz aus, welches nach und nach fest wird. Dasselbe kann leicht durch nochmaliges Auflösen in heissem Wasser, wobei Spuren von Verunreinigungen ungelöst bleiben, Filtriren und Aussalzen gereinigt werden.

Beispiel III.

Es werden einerseits 10,7 kg Sulfanilsäure auf bekannte Art mittelst 3,6 kg Natriumnitrit diazotirt, andererseits löst man 7 kg m-Oxydimethylanilin in 6 kg Salzsäure (33 %) und 30 l Wasser und setzt unter Kühlung mit Eis und gutem Umrühren so viel essigsaures Natron hinzu, dass auf Zusatz der Lösung der Diazobenzolsulfosäure alle Salzsäure neutralisirt und das Natronsalz des Sulfosäurebenzol-azo-m-oxydimethylanilins gebildet wird. Beim Aussalzen des orangegelben Farbstoffes scheidet sich dessen Natronsalz zunächst als weiche Masse an den Gefässwänden ab, wird jedoch nach Entfernung der Mutterlauge allmählich fest.

Die an der Luft getrocknete Substanz wird alsdann mit 9 kg Dimethyl-α-naphtyl-

amin, 15 kg Glycerin und 12 kg Salzsäure (33 %) so lange auf 160—165° erhitzt, bis eine Probe der Schmelze, mit heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, eine rein grünblaue Färbung zeigt. Diese Erscheinung tritt nach etwa 1—1½ Stunden plötzlich ein.

Die Schmelze wird in 100 l Wasser gegossen, auf 50—60° angewärmt, mit weiteren 3 kg Salzsäure und dann mit Ammoniak bis zur vollständigen Fällung versetzt.

Nach dem Abfiltriren von der zuerst harzigen, später fest werdenden Base wird letztere mit 15 l heissem Wasser und 5,5 kg Salzsäure gelöst und filtrirt. Der Farbstoff fällt aus dem noch heissen Filtrat auf Zusatz von 5 kg Kochsalz nahezu vollkommen als dunkles, zähes Harz aus, welches sehr bald erstarrt und bei ca. 30—40° getrocknet werden kann. Der Körper löst sich sehr leicht in kaltem Wasser.

Beispiel IV.

Eine Auflösung von Tetrazoditolylchlorid, welche 10,6 kg Tolidinbasis entspricht, wird zu einer mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzten Auflösung von 13,7 kg m-Oxymonoäthylanilin gegeben, wobei sich die neue Diazoverbindung als freie Base in dunkeln Flocken abscheidet.

Nach dem Abfiltriren, Auswaschen, Pressen und Trocknen derselben bei 100° wird die erhaltene Menge mit 26 kg bromwasserstoffsaurem Monoäthyl-α-naphtylamin, 12 kg Salzsäure und 40 kg Glycerin bis zu der in Beispiel III. angegebenen Endreaction auf 160—165° erhitzt.

Der entstandene, in Wasser leicht lösliche Farbstoff wird aus der wässerigen Lösung nach der in Beispiel II. angegebenen Weise ausgebracht.

Beispiel V.

Man erhitzt 15 kg Naphtalin-α-azo-α-naphtylamin (α-Amido-α-azonaphtalin) mit 9 kg m-Oxydiäthylanilin, 7 kg Salzsäure (33 %) und 15 kg Glycerin unter Umrühren im Oelbad auf 170° bis zur schon beschriebenen Endreaction und verfährt im übrigen, wie in Beispiel I. angegeben. Die Ausbeute ist hier, wie bereits oben erwähnt, eine weniger befriedigende.

Beispiel VI.

Eine concentrirte Lösung von diazotirter Naphtionsäure, welche 16 kg krystallisirtem Natrium-α-naphtionat entspricht, wird einfliessen gelassen in eine unter Eiskühlung mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzte Auflösung von 8,5 kg m-Oxydiäthylanilin in 6 kg Salzsäure und 50 l Wasser.

Das mittelst Kochsalz vollkommen ausgesalzene weiche Natriumsalz des entstandenen orangegelben Farbstoffes wird in 40 kg Glycerin gelöst und mit 9,5 kg salzsaurem α-Naphtylamin und 6 kg Salzsäure bis zu eintretender Blaufärbung der Schmelze auf 160—165° erhitzt.

Nach dem Eingiessen in 150 l heisses Wasser wird mit Ammoniak versetzt und im übrigen nach Beispiel III. bezw. Beispiel I., weil das Chlorhydrat des entstandenen Farbstoffes in Wasser schwer löslich ist, weiter gearbeitet.

Beispiel VII.

14 kg Benzidinsulfat werden mittelst 7 kg Natriumnitrits auf bekannte Weise in Tetrazodiphenylchlorid übergeführt und in eine unter Eiskühlung und starkem Umrühren mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzte Auflösung von 16,5 kg m-Oxydiäthylanilin in 12 kg Salzsäure (33 proc.) einfliessen gelassen.

Den dunkeln pulverigen Niederschlag mischt man nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen bei 100° mit 24 kg salzsaurem Diäthyl-α-naphtylamin, 12 kg Salzsäure und 40 kg Glycerin und erhitzt, wie gewöhnlich, auf 160—165°. Die erhaltene Schmelze wird in 80 l heisses Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und vom ausgeschiedenen Benzidinsulfat abfiltrirt. Das Filtrat lässt auf Zusatz von Alkali die Farbbase als harzartige Masse ausfallen, welche auf die in Beispiel III. angegebene Weise mit 15 l Wasser und 11 kg Salzsäure (33 proc.) in Lösung gebracht und weiter verarbeitet wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung neuer blauer basischer Farbstoffe, darin bestehend, dass man:

1. die aus Diazobenzol, o-, m- oder p-Diazotoluol, Diazoxylol, α-Diazonaphtalin, β-Diazonaphtalin, Tetrazodiphenyl, Tetrazo-

ditolyl, Diazobenzolsulfosäure oder α-Diazonaphtalinsulfosäure und m-Oxymonomethylanilin oder m-Oxymonoäthylanilin entstehenden Azoverbindungen oder deren Salze
mit
α-Naphtylamin, Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin oder Diäthyl-α-naphtylamin oder deren Salzen,

2. die aus den obengenannten Diazoverbindungen und m-Oxydimethylanilin oder m-Oxydiäthylanilin entstehenden Azoverbindungen oder deren Salze
mit
α-Naphtylamin, Monomethyl-, Dimethyl-, Monoäthyl-, Diäthyl-α-naphtylamin oder deren Salzen,

3. die aus den obengenannten Diazoverbindungen und α-Naphtylamin oder Monomethyl-, Monoäthyl- oder Diäthyl-α-naphtylamin gebildeten Azoverbindungen oder deren Salze
mit
m-Oxymonomethyl- oder m-Oxymonoäthylanilin oder deren Salzen oder

4. die aus den obengenannten Diazoverbindungen und α-Naphtylamin oder Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- oder Diäthyl-α-naphtylamin gebildeten Azoverbindungen oder deren Salze
mit
m-Oxydimethyl- oder m-Oxydiäthylanilin oder deren Salzen,

bei Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Dimethylanilin, α- oder β-Naphtylamin oder Glycerin bei Temperaturen von 150—180° C. mit einander verschmilzt.

Fr. P. 198598.

No. 47549. L. DURAND, HUGUÉNIN & Co. in BASEL (SCHWEIZ).

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus substituirten Diaminen und Nitrosokörpern.

Zusatz zu No. 40886.

Vom 18. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 7. Januar 1889. — Ertheilt d. 24. April 1889.

Durch das Patent No. 40886 ist die Einwirkung von Nitrosokörpern auf die sekundären phenylirten Derivate des Naphtylendiamins geschützt. Bei analoger Verwendung der entsprechenden Substitutionsproducte des m-Phenylendiamins entstehen ebenfalls blaue Farbstoffe.

Die so gewonnenen Farbstoffe färben Wolle und Seide in saurem Bade sowie tannirte Baumwolle dunkelblau. Besonders hervorzuheben ist, dass 2 Aequivalente des Diamins sich condensiren lassen.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

I. 26 kg Diphenyl-m-phenylendiamin $C_6H_4(NH-C_6H_5)_2$ werden in 100 kg Alkohol vertheilt und 55 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin hinzugegeben. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaction eingeleitet. Sobald kein unangegriffener Nitrosokörper mehr vorhanden ist, wird der Alkohol abgedampft. Der bronceglänzende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und der Farbstoff aus der filtrirten wässerigen Lösung mit Kochsalz oder Chlorzink ausgefällt.

Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe auf; damit erzeugte Farben sind von grosser Licht- und Luftbeständigkeit, auch zeigen sie grosse Echtheit gegen den Einfluss von Alkalien und Säuren.

II. 28 kg Ditolyl-m-phenylendiamin $C_6H_4(NH-C_6H_4-CH_3)_2$ werden in 90 kg Eisessig gelöst und allmählich 50 kg salzsaures p-Nitrosomethylanilin $NO-C_6H_4-NH(CH_3)$ unter gelindem Erwärmen eingetragen. Nach vollendeter Farbstoffbildung wird mit Wasser verdünnt und der Farbstoff ausgefällt. Er gleicht im Wesentlichen dem oben beschriebenen.

Werden die angegebenen Mengenverhältnisse in der Weise abgeändert, dass das Quantum der Nitrosokörper verringert wird (z. B. auf 26 kg Diphenyl-m-phenylendiamin

nur 28 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin, so entstehen Farbstoffe etwas rötherer Nüance.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 40886, indem zur Condensation mit den Nitrosoderivaten des mono- oder dialkylirten Anilins statt des substituirten Naphtylendiamins die analog constituirten Derivate des m-Phenylendiamins verwendet werden.

A. P. 395300 (A. Weinberg A. to Cassella & Co.) Fr. P. 190091. E. P. 1888 No. 5852. Die Verbindung, welche vermuthlich 2 mal die Azingruppe enthält, kommt unter der Bezeichnung Indazin M. (L. Cassella & Co.) in den Handel.

No. 54087. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM (HESSEN).

Verfahren zur Darstellung grüner Azinfarbstoffe.

Vom 24. December 1889 ab.

Nach dem Patent No. 40886 geht das Dioxynaphtalin von Ebert und Merz vom Schmelzpunkt 186° C. (Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 9, S. 609) durch Erhitzen mit Anilin, besonders bei Gegenwart von Salzsäure, in ein Diphenylnaphtylendiamin (Schmelzpunkt 163° C.) über (vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 20, S. 1371), aus welchen durch Combination mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin ein blauer Farbstoff entsteht.

Bei diesem Verfahren lässt sich das Anilin durch andere aromatische Amine ersetzen.

Es hat sich nun gezeigt, dass das isomere Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 216° C., welches aus β-Naphtol-β-sulfosäure durch Schmelzen mit Kali entsteht (Liebig's Annalen 1887, Bd. 241, S. 369), derselben Behandlung unterworfen wie obiges Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186° C., in ein neues Diphenylnaphtylendiamin (Schmelzpunkt 210° C.) und weiter in Combination mit Nitrosodimethylanilin in einen grünen Farbstoff übergeht, welcher sich durch grosse Echtheit gegen Licht und Seife auszeichnet und einer ausgedehnten Anwendung in der Baumwollfärberei und Druckerei fähig ist. Auch bei diesem Verfahren können statt Anilin andere aromatische Amine zur Verwendung kommen.

30 kg Dioxynaphtalin werden mit 25 kg salzsaurem Anilin und 70 kg Anilin mehrere Stunden auf ca. 170° C. erhitzt, bis alles Dioxynaphtalin verschwunden ist. Man giesst die Schmelze hierauf in angesäuertes Wasser ein, digerirt einige Zeit in der Wärme und filtrirt alsdann das abgeschiedene Diphenylnaphtylendiamin ab. 30 kg dieses Productes werden mit ca. 50 kg salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 120 l Spiritus unter Rühren am Rückflusskühler im Wasserbade digerirt, bis das Nitrosodimethylanilin verschwunden ist. Der so gebildete Farbstoff scheidet sich zum Theil bereits in der Flüssigkeit aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird er ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet.

Bei der Farbstoffbildung lässt sich der Spiritus durch andere geeignete Lösungsmittel, z. B. Methylalkohol oder Essigsäure ersetzen. Statt des Chlorhydrates von Nitrosodimethylanilin können auch andere Salze dieser Base, z. B. das Nitrat oder Sulfat zur Verwendung kommen.

Das Nitrosodimethylanilin lässt sich ferner durch Nitrosoderivate anderer aromatischer Amine ersetzen, ohne dass der Effect dadurch wesentlich geändert würde.

Wendet man in dem angegebenen Beispiel statt Anilin, Toluidin, Xylidin u. s. w. an, so entstehen bei der Combination mit Nitrosodimethylanilin ganz ähnliche Farbstoffe, welche indess in ihren Eigenschaften keine Vortheile vor dem einfachsten Farbstoff dieser Gruppe, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, voraus haben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe, darin bestehend, dass Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 216° C. durch Erhitzen mit Anilin, Orthotoluidin oder Paratoluidin zweckmässig bei Gegenwart von Salzsäure in neue diphenyl- bezw. ditolylsubstituirte

Naphtylendiamine übergeführt wird und letztere hierauf mit Nitrosodimethylanilinsalzen unter Anwendung geeigneter Lösungsmittel erwärmt werden.

Fr. P. 54087. E. P. 1890 No. 3098 prov. Spec.
Die nach obigem Patent dargestellten Farbstoffe, Azingrün B u. G, schwarzgrüne in Wasser ziemlich schwer lösliche Pulver, erzeugen auf gebeizter Baumwolle sehr echte dunkelolivgrüne Färbungen.

No. 54157. Kl. 22. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Nitrosodialkylanilin und Dinitro-m-Dimethylamidodiphenylamin.

Vom 18. December 1889 ab.

Ausgelegt d. 9. Juni 1890. — Ertheilt d. 1. October 1890.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Nitrosodimethyl- oder Nitrosodiäthylanilin mit Dinitro-m-dimethylamidodiphenylamin, welches letztere durch Reaction von m-Amidodimethylanilin auf Dinitrochlorobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) erhalten wird.

1. Man vermischt zweckmässig in alkoholischer Lösung 10 kg Dinitrochlorobenzol mit 7 kg m-Amidodimethylanilin und erhitzt dieses Gemisch einige Zeit hindurch im Wasserbade.

Die Reactionsmasse sondert, nachdem sie getrocknet und abermals mit Benzol oder Alkohol auf heissem Wege behandelt ist, beim Abkühlen sehr schöne orangefarbene Blättchen ab, deren Schmelzpunkt 136,5^c ist.

Das so erhaltene Dinitro-m-dimethylamidodiphenylamin ist löslich in Mineralsäuren, in Essigsäure und unlöslich in Wasser. Die Lösungen in den Mineralsäuren scheiden, wenn sie mit Wasser verdünnt werden, das substituirte Diamin aus.

Man stellt den Farbstoff dar, indem man 14 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin mit 15 kg Dinitro-m-Dimethyldiamidodiphenylamin in essigsaurer oder alkoholischer Lösung erhitzt; die Masse nimmt eine blaue, schwach violette Färbung an, der Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalz gefällt.

Der Farbstoff wird wieder aufgelöst und von neuem gefällt und bildet alsdann eine braunrothe, glänzende Masse von bedeutender Färbkraft.

Wenn man die 14 kg salzsauren Nitrosodimethylanilins durch 16 kg salzsaures Nitrosodiäthylanilin ersetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher dem vorigen beinahe gleicht.

Die wässerigen Lösungen dieser Farbstoffe zeigen eine starke rothe Fluorescenz, welche nach dem Färben auf Seide und Baumwolle bestehen bleibt, auf letzterer bei künstlichem Licht gesehen.

Die Farbstoffe färben Wolle blauviolett, mit Tannin gebeizte Baumwolle blauviolett, fluorescirend bei künstlichem Licht und Seide violett.

Patent-Anspruch:

Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Nitrosodimethyl- oder -diäthylanilin mit Dinitro-m-dimethylamidodiphenylamin, welches letztere durch Einwirkung von m-Amidodimethylanilin auf Dinitrochlorobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) erhalten ist.

No. 50612. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM (HESSEN).

Verfahren zur Darstellung von schwarzen Farbstoffen durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf Oxydiphenylamine.

Vom 5. Januar 1889 ab.
Ausgelegt d. 8. Juni 1889. — Ertheilt d. 25. December 1889.

Bekanntlich sind zuerst von R. Meldola (Ber. d. d. chem. Ges. XII, S. 2065 und XIV, S. 532) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole Farbstoffe von rother bis violetter Nüance erhalten worden.

Andererseits stellte O. N. Witt durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodiäthylanilin auf aromatische Amine Farbstoffe her, deren Nüance als roth, violett, blau oder grün angegeben wird (Patent No. 15272 und 19224).

Es hat sich gezeigt, dass man durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf m Oxydiphenylamine zu Farbstoffen gelangt, welche mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle zum Unterschied von oben erwähnten früher dargestellten Farbstoffen rein grau bis tiefschwarz und echt gegen Licht, Luft, Säure und Seife färben.

Die so erhaltenen Substanzen gehören einer neuen Klasse von Farbstoffen an, welche ihrer chemischen Natur nach gleichzeitig Derivate des Oxazins und Azoniumverbindungen sind (R. Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, S. 1736; O. N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, S. 719).

Als Repräsentanten dieser neuen zur Combination mit Nitrosokörpern verwendeten Componenten sind zu nennen:

m-Oxydiphenylamin,
m-Oxyphenyl-p-tolylamin,
m-Oxyphenylxylylamin und
Aethoxy-m-oxydiphenylamin.

Das Verfahren, welches bei der Darstellung der Farbstoffe zur Anwendung gelangt, wird durch folgendes Beispiel erläutert: 7 kg Dimethylanilin werden in 16 kg Salzsäure gelöst und durch 4,5 kg Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung übergeführt, abfiltrirt und gepresst.

Den Presskuchen, bestehend aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin, giebt man zu einer Lösung von 3,5 kg Oxydiphenylamin in 20 l Sprit und erhitzt zum Sieden; es tritt alsbald Reaction ein, die ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende geht. Zur Neutralisation des nebenher entstandenen Amidodimethylanilins setzt man 2 kg Salzsäure zu, kocht auf und fällt den gebildeten Farbstoff mit Chlorzink und Kochsalz aus. Derselbe bildet getrocknet ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser leicht löst.

Anstatt des salzsauren Nitrosodimethylanilins kann man auch ein anderes Salz desselben verwenden, z. B. das schwefelsaure, anstatt Aethylalkohol auch andere Lösungsmittel, z. B. Eisessig, Methylalkohol.

Ersetzt man das Nitrosodimethylanilin durch die äquivalente Menge Nitrosodiäthylanilin oder das Oxydiphenylamin durch äquivalente Mengen Oxyphenyltolylamin, Oxyphenylxylylamin etc., ohne an dem Verfahren sonst etwas zu ändern, so entstehen Farbstoffe von fast gleichen Eigenschaften, deren Nüancen nur sehr unbedeutend differiren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, welche tannirte Baumwolle echt schwarz färben durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyl-p-tolylamin, m-Oxyphenylxylylamin oder Aethoxy-m-Oxydiphenylamin und von Nitrosodiäthylanilin auf m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyl-p-tolylamin, m-Oxyphenylxylylamin.

— —

Fr. P. 198511. E. P. 1889 No. 8264. Ein nach obigem Verfahren dargestellter Farbstoff kommt als Echtschwarz in den Handel.

No. 55059. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe.

Vom 12. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 28. October 1889. — Ertheilt d. 3. December 1890.

Durch Erwärmen von m-Amidophenol sowie denjenigen Amidonaphtolen, welche die Amido- und Hydroxylgruppe nicht in der 1:2- oder 1:4-Stellung des Naphtalinkernes enthalten, mit 2—3 Molecülen der Nitrosoverbindung eines tertiären Monamins auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels werden schwarze Farbstoffe gebildet.

Als geeignete Amidonaphtole haben die Erfinder bis jetzt erkannt:

1. das α-γ-Amidonaphtol, welches erhalten wird durch Nitrirung von β-Naphtylamin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, Ueberführung des hierbei entstehenden Nitro-β-naphtylamins mit Hülfe der Diazoreaction in Nitronaphtol und Reduction des letzteren;
2. das β-δ-Amidonaphtol, das nach dem Patent No. 47816 aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gewonnen wird, überdies auch entsteht durch partielle Amidirung des Dioxynaphtalins von Ebert und Merz mit wässerigem Ammoniak unter Druck;
3. das α-Amido-α-naphtol, entsprechend der Laurent'schen α-Naphtylaminmonosulfosäure.

Die Condensation vollzieht sich leicht bei Anwendung von Essigsäure, Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol oder Wasser als Lösungsmittel.

Die sämmtlichen Glieder dieser Farbstoffgruppe sind in Wasser leicht löslich und färben gebeizte Baumwolle grauschwarz bis violettschwarz, je nach der Natur des in Anwendung gebrachten Amidophenols und Nitrosokörpers.

Beispiel I. Farbstoff aus m-Amidophenol und salzsaurem Nitrosodimethylanilin.

5,5 kg m-Amidophenol, 22—30 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin und 50 l Alkohol werden gemischt und bis zur beginnenden Reaction im Wasserbade erwärmt. Nachdem die erste, ziemlich lebhafte Reaction nachgelassen hat, erwärmt man noch ca. 1 Stunde auf 60—70° bis zum Verschwinden des Nitrosokörpers und destillirt hierauf den Alkohol ab. Der rückständige schwarze Farbstoff wird in 200 l heissen Wassers und 2 kg Salzsäure aufgelöst, und die filtrirte Lösung mit Kochsalz und Chlorzink gefällt.

Durch Auflösen in Wasser, nochmaliges Ausfällen, Pressen und Trocknen wird der Farbstoff gereinigt. Er bildet ein schwarzes, glänzendes, in Wasser mit dunkler Farbe lösliches Pulver und färbt tannirte Baumwolle grauschwarz.

Beispiel II. Farbstoff aus α-γ-Amidonaphtol und salzsaurem Nitrosodiäthylanilin.

8 kg α-γ-Amidonaphtol, 25—30 kg salzsaures Nitrosodiäthylanilin und 50 l Alkohol werden zusammengebracht und die Reaction durch Erwärmen der Masse eingeleitet. Die Verarbeitung der Farbstoffschmelze geschieht nach der unter Beispiel I. angeführten Methode.

Der Farbstoff bildet ein schwarzes Pulver und färbt tannirte Baumwolle violettschwarz, Seide grau.

Die Farbstoffe aus β-δ-Amidonaphtol und α-Amido-α_1-naphtol und Nitrosodimethylanilin bezw. Nitrosodiäthylanilin werden in der oben angeführten Weise gewonnen, wobei zu bemerken ist, dass das α-Amido-α_1-naphtol sich schwieriger condensirt als die übrigen Amidonaphtole. Diese Farbstoffe färben gebeizte Baumwolle violettschwarz.

Anstatt des Nitrosodimethylanilins und Nitrosodiäthylanilins können mit ähnlichem Erfolge auch die Nitrosoderivate des Monomethyl- und Monoäthylanilins, des Methyläthylanilins, des Methylamyl- und Aethylamylanilins, des Diamylanilins sowie Mischungen dieser Nitrosoverbindungen und an Stelle der Amidophenole deren Monoalkylderivate verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des im Patent No. 49446 geschützten Verfahrens zur Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe, darin bestehend, dass je 2 Molecüle salzsaures Nitrosodimethylanilin oder salzsaures Nitrosodiäthylanilin in Lösungen von Holzgeist, Alkohol, Essigsäure unter dem Siedepunkt dieser Flüssigkeiten erwärmt werden:

a) mit je 1 Molecül m-Amidophenol;
b) mit je 1 Molecül α-γ-Amidonaphtol (entsprechend demjenigen Nitro-β-naphtylamin, welches als Hauptproduct beim Nitriren von β-Naphtylamin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure gebildet wird);
c) mit je 1 Molecül β-δ-Amidonaphtol (entsprechend der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure);
d) mit je 1 Molecül α-Amido-α_1-naphtol (entsprechend der Laurent'schen α-Naphtylaminmonosulfosäure).

No. 49446. Kl. 22. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in PARIS.

Verfahren zur Darstellung von grauen Farbstoffen aus Nitrosodimethylanilin und dessen Homologen.

Vom 2. Februar 1889 ab.
Ausgelegt d. 16. Mai 1889. — Ertheilt d. 25. September 1889.

Die neuen Farbstoffe werden mit Hülfe der Nitrosoderivate der aromatischen Amine erhalten.

Die Salze dieser Nitrosoderivate bilden sich unter dem Einfluss von Wärme in Farbstoffe um, deren Nüancen mit den benutzten Nitrosoaminen variiren.

Ersetzt man das Nitrosodimethylanilin durch das Nitrosodiäthylanilin, so erhält man einen Farbstoff, welcher viel röther als der vorhergehende ist.

Das Nitrosoäthylmethylanilin giebt einen Farbstoff, dessen Nüance zwischen denen der beiden erwähnten Farbstoffe liegt.

Beispiel für die Nitrosoverbindungen tertiärer Amine.

Man löst 10 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin in 50 kg Wasser und erhitzt diese Lösung 3 Stunden hindurch bis zum Kochen. Hierauf lässt man die Masse nach dem Abkühlen in 100 l Wasser einlaufen und fällt den gebildeten Farbstoff durch Chlorzink oder andere Salze derselben Art.

Man erhält dasselbe Resultat, wenn man das Wasser durch Alkohol ersetzt.

Der so erhaltene Farbstoff wird filtrirt, abgepresst und bei 80° getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Säuren etc. löslich ist. Alkalien und die alkalischen Carbonate fällen aus einer wässerigen Lösung den Farbstoff in Gestalt von braunen, in kaltem Wasser unlöslichen, in warmem Wasser löslichen Flocken.

Beispiel für die secundären Nitrosoamine.

Man löst 10 kg Nitrosomonoäthylanilin in 50 l Wasser oder 50 l gewöhnlichem Alkohol, erhitzt die Lösung 4 Stunden hindurch bis zum Kochen, lässt die gewonnene Masse nach dem Abkühlen, oder, wenn die Reaction in alkoholischer Flüssigkeit stattgefunden hat, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols in 100 l Wasser einlaufen und fällt den gebildeten Farbstoff, wie vorhin angegeben.

Der so erhaltene Farbstoff ist viel röther als derjenige des Nitrosodimethylanilins.

Man kann bei dieser Reaction das Nitrosomonoäthylanilin durch das Nitrosodiphenylamin ersetzen.

In allen Fällen können statt Wasser oder Alkohol andere indifferente Flüssigkeiten, wie z. B. Benzin, Toluol oder andere Kohlen-

wasserstoffe, zur Reaction benutzt werden, wobei man das Gemisch aber immer zu erhitzen hat, entweder bis zum Siedepunkt desselben oder nur bis auf 100° C.

Alle diese Farbstoffe sind basisch und färben mit Tannin gebeizte Baumwolle grauschwarz, wobei sie Nüancen von grosser Haltbarkeit gegen die Einwirkung der Luft, des Lichtes und der Seife geben. Sie lassen sich mit Tanninbeize auf Baumwolle drucken.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von grauen und braunen Farbstoffen, darin bestehend, dass eine Lösung bezw. Suspension von Nitrosomonoäthylanilin, Nitrosodimethylanilin, Nitrosodiäthylanilin oder Nitrosoäthylmethylanilin in Wasser, Alkohol oder einer Kohlenwasserstoffverbindung, wie Benzin, Toluol, bis zum Siedepunkt des Gemisches oder bis auf 100° C. erhitzt wird.

A. P. 420811 (Poirrier). Fr. P. 195605. Die Zersetzungsproducte des Nitrosodimethylanilins, welche in der Baumwollfärberei zur Erzeugung eines (etwas violettstichigen) Graus eine beschränkte Anwendung finden, kommen von verschiedenen Fabriken in den Handel und führen die Bezeichnung „Nigrisin Methylengrau“ u. a.

Induline.

In der Fabrikation der Farbstoffe der Indulinreihe sind in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Die Hindernisse, welche der allgemeineren Anwendung dieser Verbindungen entgegenstanden — die Unlöslichkeit der bisherigen Indulinsalze in Wasser, die Schwerlöslichkeit ihrer Sulfosäuren — sind zum grossen Theil beseitigt durch ein zuerst von Dahl & Co. D. R. P. 36899, B. I. S. 294 angegebenes Verfahren, durch Anwendung von p-Phenylendiamin amidirte Induline darzustellen, deren Salze sich in Wasser leicht lösen, von tannirter Baumwolle fixirt werden und durch nachherige Chrompassage auf der Faser zu ausserordentlich licht- und waschechten Farbstoffen oxydirt werden können.

Der technische Werth dieser Entdeckung ist schon aus der grossen Anzahl der hierher gehörigen Patente zu entnehmen und es ist nicht zweifelhaft, dass diese Farbstoffe in vielen Fällen den Indigo zu ersetzen im Stande sein werden.

Nach einer anderen Richtung wurde der Kreis der indulinartigen Farbstoffe erweitert durch Auffindung der Rosinduline, der Repräsentanten dieser Körperklasse in der Naphtalinreihe, welche zum Unterschied von den Benzolindulinen meist rothviolett gefärbt sind. Die technisch dargestellten Sulfosäuren dieser Verbindungen (Azocarmin) zeichnen sich von den sogenannten wasserlöslichen blauen Indulinen vortheilhaft durch leichte Egalisirbarkeit ihrer Färbungen auf Wolle aus.

Auch in theoretischer Hinsicht ist über die Bildung und Constitution der Induline durch die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp Aufklärung verbreitet. Es gelang denselben, das Azophenin, welches sich zunächst in der Indulinschmelze als Zwischenproduct aus Amidoazobenzol und Anilin bildet, als Chinonanilid zu charakterisiren und zwar kommt demselben höchst wahrscheinlich folgende Constitution zu:

C_6H_5	C_6H_5
NH	NH
N	N
$C_6H_5 . N$ NH	C_6H_5N N NH C_6H_5
C_6H_5	C_6H_5
Azophènin $C_{30}H_{24}N_4$	Indulin 6 B. $C_{36}H_{27}N_5$.
	D. R. P. 17340. B. I. S. 291.

Erhitzt man dasselbe mit Anilin und salzsaurem Anilin, so entsteht das höchst phenylirte Indulin 6 B. von vorstehender Constitution. Bevor diese Phenylirungsstufe in der Indulinschmelze erreicht ist, lassen sich jedoch in derselben noch einfacher zusammengesetzte wasserlösliche Induline nachweisen, von denen es noch zweifelhaft bleibt, ob sie durch Spaltung von Azophenin oder durch directe Oxydation des Anilins entstanden sind; sie besitzen die Zusammensetzung $C_{18} H_{13} N_3$ (Ber. XXIII S. 838) und $C_{24} H_{18} N_4$ (D. R. P. 50534) und die wahrscheinliche Structur:

N (NH, NH C_6H_5, N–C_6H_5)	N (NH, N–C_6H_5)	NH, N (N–C_6H_5 . NH_2)
Indulin $C_{24} H_{18} N_4$.	Indulin $C_{18} H_{13} N_3$.	Phenosafranin.

Hiernach wäre das einfachste Indulin $C_{18} H_{13} N_3$ zugleich als Chinondiimidabkömmling und als Derivat des Phenylphenazins zu betrachten und die nahe Verwandtschaft der Safranine und Induline, die sich ja häufig unter denselben Bedingungen neben einander bilden (vergl. z. B. O. Fischer und E. Hepp, Ber. XXI 2617), tritt bei Vergleichung obiger Formeln deutlich hervor. Erinnert man sich ferner der merkwürdigen Eigenschaft der Chinonderivate bei Einwirkung primärer Amine wie Anilin etc. (unter partieller Selbstreduction), Anilido- etc. Derivate zu liefern, so wird die Bildung höher phenylirter Induline aus $C_{18} H_{13} N_3$ etc. leicht verständlich. Durch Ersatz des Anilins, durch Paraphenylendiamin entstehen in analoger Weise amidirte Induline, welche sich aber nicht nur aus unvollständig phenylirtem Indulin, sondern auch aus Azophenin und Indulin $C_{36} H_{27} N_5$ bilden, indem in letzterem Fall die Gruppe NH $C_6 H_5$ unter Abspaltung von Anilin durch $- NH - C_6 H_4 NH_2$ ersetzt wird.

Diese Verbindungen, deren Darstellung den Inhalt nachstehender Patente bildet, entstehen naturgemäss auch, wenn der Indulinschmelze p-Phenylendiamin zugesetzt wird, oder wenn gewisse organische Oxydationsmittel direct auf p-Phenylendiamin einwirken, oder auch wenn sich dasselbe während der Reaction durch Reduction einer der oxydirend wirkenden Verbindungen bildet. Schon in der alten Indulinschmelze aus Amidoazobenzol und Anilin ist in einem gewissen Stadium der Reaction p-Phenylendiamin, durch Spaltung des Azokörpers entstanden, nachweisbar, welches später wieder verschwindet, da es sehr viel leichter in das Indulinmolecül (bei 140°) einzutreten scheint, als Anilin.

Derartige directe Bildungsweisen wasserlöslicher amidirter Induline in einer Operation beschreiben die Patente

D. R. P. 44406. Dahl. Indulin aus p-Phenylendiamin und aromatischen Nitrokörpern etc.

49969. Friedr. Bayer & Co. Indulin aus p-Phenylendiamin, Chinon, Chloranil etc.

53198. Friedr. Bayer & Co. Indulin aus p-Phenylendiamin und Azobenzol etc.

D. R. P. 50820. } L. Cassella & Co. Indulin aus p-Phenylendiamin und m-
P. A. C. 2978.* } Diamidoazoxybenzol (Triamidoazobenzol).
S. 5196. Société anom. d. mat. col. St. Denis. Indulin aus Anilin und p-Azoxyanilin.
F. 4091.* Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Indulin aus Anilin etc. und Nitroaminen.

Glatter als nach obigen sehr complexen Reactionen verläuft die Bildung wasserlöslicher (unsulfirter) Induline in 2 Stadien nach den Angaben folgender Patente:

D. R. P. 43008. Dahl & Co. Indulin aus Azophenin und p-Phenylendiamin.
50534. } 50819. } 54617. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Isolirung der Induline $C_{21}H_{18}N_4$ und $C_{18}H_{15}N_3$ und Behandeln mit p-Phenylendiamin.
54657. } 55184. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Indulin aus Amidoazobenzol und Anilin in wässeriger Lösung.
53357.* } 54679.* } K. Oehler. Indulin aus dem Spritindulin $C_{36}H_{27}N_5$ und p-Phenylendiamin.

Chemisch näher charakterisirt ist keines der vielen möglichen amidirten Induline; besondere Beachtung beanspruchen die Patente 50819 und 50534.

Die Bildung der rothen Induline der Naphtalinreihe verläuft durchaus analog der der Benzolinduline. Das erste Glied dieser Reihe besitzt nach den Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp (Ann. 256, S. 233) die Zusammensetzung $C_{22}H_{15}N_3$ und die Constitution:

N, NH, C_6H_5
Rosindulin.

N, NC_6H_5, C_6H_5
Phenylrosindulin.

Technische Bedeutung besitzen bisher nur die Sulfosäuren des Phenylrosindulins. Die Anordnung der hierher gehörigen Patente ist folgende:

D. R. P. 45370. } 52922. } 55236. } Badische Anilin- und Sodafabrik.
45803. Dahl & Co.
50822. } P. A. K. 7264. } D. R. P. 55227. } Kalle & Co.

Den Schluss dieser Gruppe bilden die Patente 50467* Bildung von Indulinen aus Safraninen, 47848 aus Dimethylanilin etc. und Amidoazobenzol, 55229 aus Azophenin und Nitrosodimethylanilin, P. A. D. 4309 aus Benzidindisazoanilin.

No. 44406. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinähnlicher Farbstoffe.

Vom 5. Januar 1888 ab.

Ausgelegt d. 9. April 1888. — Ertheilt d. 11. Juli 1888.

Erwärmt man ein Gemenge von salzsaurem p-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin und Nitrobenzol unter Zusatz eines Sauerstoffüberträgers, z. B. Eisenchlorür, auf ca. 190°, so findet unter Wasser- und Ammoniakabspaltung die Bildung eines blauen Farbstoffes statt, welcher tannirte Baumwolle viel grünstichiger blau färbt, als die in unseren Patenten No. 36899 und 39763 beschriebenen Körper.

Das salzsaure p-Phenylendiamin kann mit Erfolg durch salzsaures Anilin, salzsaures Toluidin oder salzsaures m-Phenylendiamin, das Nitrobenzol durch andere Nitrokörper, z. B. Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitroanilin u. s. f. ersetzt werden, wobei bemerkt werden muss, dass der Nitrokörper auf die Nüance des zu erzielenden Farbstoffes ohne wesentlichen Einfluss ist.

Das Verfahren ist folgendes:

Ein Gemenge von 35 kg salzsaurem p-Phenylendiamin 100 kg p-Phenylendiamin, 25 kg Nitrobenzol und 2 kg Eisenchlorür wird in einem gusseisernen Rührkessel auf ca. 170° erwärmt, worauf die Temperatur von selbst auf 190—195° steigt. Zeigt das Fallen des Thermometers das Ende der Reaction an, so heizt man und erhält dadurch noch ca. 4 Stunden lang auf 190°. Hierauf wird die fertige Schmelze in Wasser gegossen, mit Salzsäure aufgelöst, abfiltrirt und die Farbbase durch Soda aus dem Filtrat gefällt. Nachdem die Base gut ausgewaschen worden ist, löst man sie in Salzsäure, filtrirt ab und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Anstatt der 35 kg salzsauren p-Phenylendiamins kann man ebensoviel salzsaures m-Phenylendiamin oder 50 kg salzsaures Anilin in Anwendung bringen.

Die entstandenen Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich, färben tannirte Baumwolle kräftig indigoblau und werden unter dem Einfluss oxydirender Mittel geschwärzt; unter sich zeigen sie keine erheblichen Differenzen, doch erhält man mittelst salzsauren Toluidins einen etwas rothstichiger färbenden Körper als mittelst der salzsauren Phenylendiamine oder des salzsauren Anilins.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinähnlicher Farbstoffe durch Erhitzen von salzsaurem p-Phenylendiamin oder salzsaurem m-Phenylendiamin oder salzsaurem Anilin oder salzsaurem Toluidin mit p-Phenylendiamin, einem Nitrosoderivat des Benzols, Toluols, Anilins oder Toluidins und Eisenchlorür oder einem anderen Sauerstoffüberträger auf 170—195°.

Vergl. D. R. P. 36899 B. I. S. 294.

No. 49969. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe.

Vom 7. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 8. Juli 1889. — Ertheilt d. 30. October 1889.

Werden p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin mit schwachen organischen Oxydationsmitteln zusammengeschmolzen, so werden dieselben zu leicht löslichen grünblauen Farbstoffen oxydirt.

Als Oxydationsmittel lassen sich Chlor-

anil, Dichlornaphtochinon und Naphtochinonimid vortheilhaft verwenden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen indulinartigen Farbstoffe ist folgendes:

3 kg p-Phenylendiamin werden mit 1 kg Chloranil auf 150° erhitzt und die Temperatur allmählich auf 170—180° gesteigert. Die Bildung des Farbstoffes ist vollendet, sobald sich eine Probe in verdünnter Salzsäure mit grünblauer Farbe löst. Die erkaltete Schmelze wird gemahlen, durch Auskochen mit Wasser vom überschüssigen, nicht in Reaction getretenen p-Phenylendiamin befreit, in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Aussalzen isolirt.

Toluylendiamin führt zu einem etwas rothstichigen Product.

An Stelle des Chloranil lassen sich mit demselben Effect auch die anderen oben aufgezählten Oxydationsmittel anwenden.

Ersetzt man das p-Phenylendiamin bezw. dessen Homologen durch deren Monosubstitutionsproducte, so erhält man in gleicher Weise wasserlösliche Producte von fast gleicher Nüance, wie die oben beschriebenen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin mit Chinon, Chloranil, Dichlornaphtochinon und Naphtochinonimid bei 150—180° zusammenschmilzt.

No. 53198. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe.

Vom 6. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. November 1889. — Ertheilt d. 16. Juli 1890.

Lässt man p-Phenylendiamin auf Azobenzol in Gegenwart von etwas Chlorammonium oder salzsaurem p-Phenylendiamin bei 150—180° einwirken, so erhält man einen wasserlöslichen Farbstoff, welcher ein ausserordentliches Färbevermögen besitzt.

10 kg Azobenzol werden mit 20 kg p-Phenylendiamin und 1 kg salzsaurem p-Phenylendiamin zusammengeschmolzen und die Temperatur allmählich auf 180—200° erhöht.

Löst sich eine Probe in verdünnter Salzsäure vollständig und leicht mit blauer Farbe auf, so giesst man die Schmelze in Wasser und löst sie in verdünnter Salzsäure. Aus dem Filtrat isolirt man den Farbstoff durch Aussalzen.

Die Basis des so erhaltenen, durch wiederholtes Umlösen und Aussalzen von Beimengungen befreiten Farbstoffes ist in heissem Wasser leicht mit violetter Farbe löslich und fällt beim Erkalten als amorphes Pulver aus.

In Aether ist die Basis unlöslich, löslich in heissem Alkohol und Glycerin, vor allem in heissem Eisessig.

Die Salze sind in kaltem Wasser fast nicht löslich, sehr leicht dagegen in heissem Wasser, speciell das salzsaure und oxalsaure, etwas weniger das essigsaure; das schwefelsaure Salz hingegen ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, welche Eigenschaft für den vorliegenden Farbstoff charakteristisch ist; die Lösung zeigt eine blauviolette Farbe.

Ueberschüssige Säuren zu den wässerigen Lösungen des Farbstoffes gesetzt, bewirken einen Farbenumschlag von blauviolett in reinblau.

Ohne Anwendung von salzsaurem p-Phenylendiamin in dem angeführten Beispiel findet die Farbstoffbildung weder im obigen Sinne noch überhaupt statt.

Azobenzol und p-Phenylendiamin allein reagiren nicht aufeinander; erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu einer derartigen Schmelze findet Farbstoffbildung statt, und zwar genügt die geringste Menge

Salzsäure, sämmtliches Azobenzol und p-Phenylendiamin in den bereits charakterisirten, leicht löslichen blauen Farbstoff überzuführen.

Das salzsaure p-Phenylendiamin kann mit demselben Erfolg durch Chlorammonium oder Oxalsäure ersetzt werden.

Wendet man an Stelle des Azobenzols eine entsprechende Menge Azotoluol an, so erhält man in gleicher Weise einen in Wasser mit blauer Farbe sich leicht lösenden Farbstoff, welcher sich in allen seinen Eigenschaften analog dem oben beschriebenen verhält. Hier geht jedoch die Bildung des indulinartigen Farbstoffs nicht ganz so glatt vor sich, wie bei Anwendung von Azobenzol, es entsteht stets ein geringer Theil eines unlöslichen Farbstoffes.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem durch Anspruch I. des Patentes No. 36899 ausgedrückten Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man statt der dort genannten Amidoazoverbindungen Azobenzol bezw. Azotoluol auf p-Phenylendiamin in Gegenwart von etwas salzsaurem p-Phenylendiamin, Chlorammonium oder Oxalsäure bei 150—200° einwirken lässt.

No. 50820. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus m-Diamidoazoxybenzol.

Vom 7. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 19. August 1889. — Ertheilt den 8. Januar 1890.

Das durch alkalische Reduction von m-Nitranilin nach dem Verfahren des Patentes No. 44045 dargestellte Diamidoazoxybenzol $(NH_2-C_6H_4)_2-N_2O$ wird in das Chlorhydrat verwandelt, dieses im Verhältniss von 1:3 Aequivalenten mit p-Phenylendiamin gemengt und alsdann langsam bis auf 160° erwärmt. Nach ca. 3 Stunden ist die Schmelze beendet, die Reaction verläuft glatt unter Abspaltung von Wasser und kann die zerkleinerte Schmelze unmittelbar als Farbstoff in den Handel gebracht werden. Will man denselben rein gewinnen, so löst man die Schmelze in verdünnter Salzsäure, wovon sie ohne Rückstand aufgenommen wird, und fällt die Lösung mit Kochsalz. Der so gewonnene Farbstoff färbt tannirte Baumwolle echt dunkelblau und ist hervorragend licht- und waschecht.

In analoger Weise werden Farbstoffe bei Anwendung von p-Toluylendamin an Stelle des Phenylendiamins erhalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer Farstoffe durch Erhitzen von m-Diamidoazoxybenzol mit p-Phenylendiamin oder p-Toluylendiamin mit oder ohne Gegenwart von Condensationsmitteln, auf Temperaturen von 120 bis 200° C.

Vergl. Fr. P. 203527 Wasserlösliche Induline aus p-Azoxyanilin und arom Aminen, Soc. anonyme d. mat. color. St. Denis und die Patentanmeldung S. 5196.

PATENTANMELDUNG C. 2978. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs.

Vom 6. Juli 1889. *Januar 1890 zurückgezogen.*

10 kg salzsauren Triamidoazobenzols (D. R. P. 32502) werden unter Umrühren 3 Stunden mit 10 kg p-Phenylendiamin auf 130—140°, dann 1 Stunde auf 160—170° erhitzt. Die Schmelze löst sich ohne Rückstand in verdünnter Salzsäure. Der Farbstoff wird aus dieser Lösung durch Kochsalz als dunkelblaues Pulver gefällt, das sich

in 5 Theilen heissem, in 11 Theilen kaltem Wasser löst und gebeizte Baumwolle licht- und waschecht dunkelblau färbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs durch Erhitzen von Salzen des Triamidoazobenzols des D. R. P. 32502 mit Paraphenylendiamin auf Temperaturen von 120—200°.

Fr. P. 201466.

PATENTANMELDUNG S. 5196. Kl. 22. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffs der Indulinreihe.

Vom 6. Februar 1890. — Ausgelegt d. 2. Juni 1890.

Das Verfahren besteht darin, dass Paradiamidoazoxybenzol (Schm.-P. 185°) mittelst eines Gemisches von Anilinchlorhydrat und Anilin bei Temperaturen von 160—180° behandelt wird.

1 kg Paradiamidoazoxybenzol, 1,7 kg Anilinchlorhydrat und 0,4 kg Anilin werden nach und nach auf 160° C. erhitzt und während einer Stunde auf einer Temperatur von 160—180° erhalten. Man behandelt die abgekühlte Masse mit heissem Wasser und Salzsäure; filtrirt die Lösung und fällt mit Kochsalz und Chlorzink etc.

Der Farbstoff färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle in dunkel violett blauer Nüance und besitzt eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Seife.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines löslichen blauen Farbstoffs der Indulinreihe, darin bestehend, dass Paradiamidoazoxybenzol mit einem Gemisch von Anilinchlorhydrat und Anilin bei Temperaturen von 160 bis 180° behandelt wird.

Fr. P. 203527.

PATENTANMELDUNG F. 4091. Kl. 22. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von Nitraminen auf salzsaure Monamine.

Versagt September 1890. Vom 6. April 1889. — Ausgelegt d. 16. Mai 1889.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man Metanitranilin, Paranitranilin, Nitroorthotoluidin, oder ein Gemenge dieser Körper auf salzsaures Anilin, Orthotoluidin, Monomethyl (äthyl) benzylanilin, Dimethyl- (diäthyl) anilin, Methyläthylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin oder ein Gemenge dieser salzsauren Salze und freien Basen mit oder ohne Anwendung von Benzoësäure, Eisenchlorür und Chlorzink bei 120 bis 200° einwirken lässt.

Vergl. Mon. scient. 1889 S. 925.

No. 43088. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Indulinen aus Azophenin oder Azoparatolin und Paraphenylendiamin.

Vom 17. September 1887 ab.

Ausgelegt d. 14. November 1887. — Ertheilt d. 29. Februar 1888.

Durch Einwirkung von Anilin oder dessen Homologen auf Azophenin oder Azoparatolin entstehen bekanntlich in Wasser unlösliche Induline (Witt, Ber. d. d. chem. Ges., XX, 1538).

Ersetzt man das Anilin aber durch Paraphenylendiamin, so erhält man Farbstoffbasen, deren salzsaure Salze in Wasser leicht löslich sind und mit Tannin gebeizte Baumwolle sehr echt blau färben.

Man kann die Einwirkung des p-Phenylendiamins entweder bei 130—140° oder bei 180° vor sich gehen lassen und erhält im ersteren Falle röthlich, im letzteren grünlichblau färbende Farbstoffe.

Bei Verwendung von Metaphenylendiamin wurden weniger gute Resultate erzielt.

Beispiele:

I. 60 kg p-Phenylendiamin, 40 kg Azophenin und 8 kg Benzoësäure oder anstatt dieser 20 kg salzsaures p-Phenylendiamin werden ca. 3/4 Stunden lang auf 180° erhitzt; alsdann wird die ganze dünnflüssige Schmelze abgelassen, mit 80 kg Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt.

Durch Zusatz von Kochsalz fällt der Farbstoff aus, der in üblicher Weise gewonnen wird, während man durch Eindampfen des Filtrates das überschüssige p-Phenylendiamin wieder erhält.

II. 60 kg Paraphenylendiamin, 40 kg Azoparatolin und 8 kg Benzoësäure werden genau auf dieselbe Weise behandelt wie in Beispiel I. angegeben wurde.

Der hierbei entstehende Farbstoff färbt etwas rothstichiger blau, wie die nach I. erhaltenen.

Erhitzt man die Mischungen, anstatt auf 180°, 3 Stunden lang auf 140—150°, so entstehen, wie schon oben bemerkt, rothstichiger blau färbende wasserlösliche Induline.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Azophenin oder Azoparatolin bei Temperaturen über 130° und unter 190°.

Vergl. B. I. S. 297.

No. 50534. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Isolirung eines Farbstoffes der Indulinreihe.

Vom 10. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 1. August 1889. — Ertheilt d. 18. December 1889.

Nach den Angaben von O. N. Witt (Chem. Soc., 1883, I, 112, Berl. Ber. XX, 1538) entsteht bei der gewöhnlichen Indulinschmelze (2 Theile Amidoazobenzol, 1 Theil salzsaures Anilin, 4 Theile Anilin) zunächst Azophenin, nach dem Verschwinden des letzteren, neben typischem Indulin $C_{18}H_{15}N_3$, auch noch die beiden höheren Induline $C_{30}H_{23}N_5$ und dessen Phenylderivat $C_{36}H_{27}N_5$ (Ber. XX 1539). Die Mengenverhältnisse, in welchen sich diese Körper bilden, variiren mit den Versuchsbedingungen (Menge des salzsauren Anilins, Temperatur und Verdünnungsmittel).

Unter gewissen Bedingungen entsteht bei der Indulinschmelze mit Amidoazobenzol in der Hauptsache neben geringen Mengen obiger Körper ein bisher nicht beschriebenes Indulin von technisch werthvollen Eigenschaften. Dieses Indulin liefert wasserlösliche

Salze, sowohl mit organischen als anorganischen Säuren. Besonders durch die Beständigkeit seiner Salze mit organischen Säuren zeichnet es sich vor den bisher bekannten Producten der Indulinschmelze aus und gestattet dadurch seine Anwendung für den Zeugdruck. Auf der Löslichkeit dieser Base in verdünnten organischen Säuren basirt die Trennungsmethode derselben von den anderen Producten der Indulinschmelze. Der Base kommt die Formel $C_{24}H_{18}N_4$ zu und ihr salzsaures Salz enthält 9,1 % HCl, entsprechend der Formel $C_{24}H_{18}N_4HCl$.

Das Chlorhydrat der Base (erhalten durch Fällen des Acetats mit überschüssiger Salzsäure) bildet bronzeglänzende Krystalle, die sich leicht in warmem Wasser mit blauvioletter Farbe lösen, und aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt werden. Die Base löst sich in Alkohol und Aether mit fuchsinrother Farbe und krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen. Das Acetat der Base ist leicht löslich in Wasser.

Die Bedingungen, unter denen sich diese Base hauptsächlich in der Indulinschmelze bildet, trifft man am besten beim Einhalten folgenden Verfahrens:

I. Indulinschmelze.

Der Ansatz enthält viel mehr salzsaures Anilin als der gewöhnliche von O. N. Witt (Ber. XX) beschriebene, nämlich:

		Witt
Amidoazobenzol	2 Theile	2 Theile
Salzsaures Anilin	2,4 „	1 „
Anilin	5,7 „	4 „

Infolge der Anwendung der grösseren Menge salzsauren Anilins verläuft die Schmelze sehr rasch und liefert hauptsächlich Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ und nur geringe Mengen seiner Phenylirungsproducte. Eine Schmelze mit 25 kg Amidoazobenzol dauert (gerechnet vom Beginnen der Azopheninbildung bis zum Verschwinden des Azophenins und vollendeter Indulinbildung) 5 Minuten. Die Azopheninbildung beginnt bei ca. 115°, dann erfolgt unter Selbsterwärmung der Schmelze auf 135—140° die Indulinbildung. Die fertige Schmelze wird in überschüssige, verdünnte, heisse (60°) Salzsäure eingetragen, ausgekocht, nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen.

2. Abscheidung der Basis $C_{24}H_{18}N_4$.

Das Gemenge der salzsauren Induline (feuchte Presskuchen von ca. 70 % Trockengehalt und von bekanntem Salzsäuregehalt) wird mit etwa der 3fachen Menge Wasser und der berechneten Menge Aetznatron in einem Kollergang so lange verarbeitet, bis sich eine abfiltrirte, gut ausgewaschene Probe in Alkohol rein fuchsinroth löst. Nun wird die Masse in einem Druckkessel mit Rührer mit noch mehr Wasser angerührt. In einer Filterpresse sammelt man das Basengemenge und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction der Waschwässer.

Das Basengemenge wird nun in einem geeigneten Druckgefäss mit der 100 bis 120fachen Menge 1 proc. Essigsäure unter einem Druck von 1½—2 Atmosphären etwa 1 Stunde ausgekocht, dann wird heiss durch eine Filterpresse filtrirt. Das Filtrat enthält das Acetat des Indulins $C_{24}H_{18}N_4$, während alle übrigen Farbstoffe in der Filterpresse zurückbleiben. Aus dem erkalteten Filtrat wird die Basis $C_{24}H_{18}N_4$ mit Natron gefällt und in einer Filterpresse gesammelt.

Eigenschaften der Basis.

Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Farbe der Lösungen rein fuchsinroth. Krystallisirt aus Alkohol in grünbraunen, metallglänzenden Krystallen, welche bei 255—260° sich zersetzen, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Acetylirt sich leicht beim Kochen mit Eisessig oder beim gelinden Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung löst sich in Alkohol und Aether mit gelbrother Farbe; sie schmilzt nicht unzersetzt.

Elementaranalyse des salzsauren Salzes:

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4 \cdot HCl$:	Gefunden:
C	72,3	72,0
H	4,7	5,4
N	14,3	14,1
HCl	9,0	9,0

Beim Erhitzen der Basis oder ihrer Salze mit Anilin und Anilinsalz auf 160—180° tritt Phenylirung ein; das Endproduct derselben ist das in Alkohol unlösliche „Indulin 6 B“ von Witt & Thomas (Chem. Soc. 1883, S. 112); (Unterschied von Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$

von Hofmann & Geyger, Ber. V, 472, welches beim Phenyliren nicht „Indulin 6 B" giebt).

3. Salze der Basis $C_{24}H_{18}N_4$.

Die Salze der Basis sind in kaltem und warmem Wasser mit rothvioletter Farbe löslich.

Das salzsaure Salz erhält man analysenrein beim Fällen einer essigsauren Lösung der Basis mit überschüssiger Salzsäure. Es stellt so braune, metallglänzende Krystalle dar, welche in Wasser leicht löslich sind; aus der wässerigen Lösung wird es durch die geringsten Mengen Salzsäure ausgefällt. In dieser Form enthält es 9 % Salzsäure, entsprechend der Formel $C_{24}H_{18}N_4 . HCl$. Löst man es aber in Alkohol und fällt mit viel concentrirter Salzsäure, so erhält man ein schwarzblaues, in Wasser schwer lösliches Salz mit 20 % Salzsäure, entsprechend der Formel

$$C_{24}H_{18}N_4 . 3HCl.$$

Das Acetat krystallisirt beim Concentriren seiner wässerigen Lösung in Form violetter, matt schimmernder Blättchen.

Das Tartrat verhält sich wie das Acetat.

Das citronensaure Salz krystallisirt in braunen Blättchen; es ist schwerer löslich als die vorigen.

Das lävulinsaure Salz krystallisirt nicht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Isolirung des Indulins $C_{24}H_{18}N_4$, darin bestehend, dass man die Producte der Indulinschmelze (2 Theile Amidoazobenzol, 5 Theile Anilin, 3,9 Theile salzsaures Anilin) mit Alkali in freie Base überführt, das Gemenge mit verdünnter organischer Säure auszieht und den in Lösung gegangenen Farbstoff durch Eindampfen gewinnt.

A. P. 418916 $C_{24}H_{18}N_4$. (B. Homolka A. to Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). E. P. 1888 No. 16325. Fr. P. 197490.

Bezüglich der theoretischen Vorgänge bei der Bildung obigen Indulins und seiner Constitution vergl. die Einleitung zu dieserGruppe. Die nach den Angaben dieses und des folgenden Patents fabricirten Farbstoffe kommen als verschiedene Marken von „Indamin" in den Handel und dienen für sich namentlich zur Herstellung tiefer Indigotöne auf Baumwolle oder mit Holzfarbstoffen zu Mischnüancen. Eine nachherige Chrompassage bei ca. 60° verleiht den meist mit Tannin und Brechweinstein fixirten Färbungen eine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Seife, Licht etc. Nähere Angaben über die Anwendung des Indamins machte E. Ulrich, Chem. Ztg. 1890 S. 375.

No. 50819. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen indulinartigen Farbstoffen.

Vom 29. Januar 1889 ab.

Ausgelegt d. 24. Juni 1889. — Ertheilt d. 8. Januar 1890.

Bekanntlich entsteht in der sogenannten Indulinschmelze bei Temperaturen unter 130° zunächst ein rothvioletter, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslicher Farbstoff, der durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf höhere Temperaturen in blaue bis grünblaue Phenylderivate verwandelt werden kann. (Witt & Thomas, Chem. soc. I, S. 112. Patent No. 17340.)

Der directen Anwendbarkeit dieser Farbstoffe steht hinderlich im Wege ihre Schwerlöslichkeit bezw. Unlöslichkeit in Wasser.

Es ist nun gefunden worden, dass sich in Wasser leicht lösliche indulinartige Farbstoffe bilden, wenn man obiges, bei niederer Temperatur in der Indulinschmelze entstehende rothviolette Indulin statt mit Anilin mit aromatischen Diaminen auf 150—190° erhitzt.

Hierbei entstehen bei Anwendung von p-Diaminen grünstichige, bei Anwendung von m-Diaminen rothstichige blaue Farbstoffe.

Die so erhaltenen Farbstoffe sind nicht identisch mit den nach dem Patent No. 43088 aus Azophenin und p-Phenylendiamin dar-

zustellenden Farbstoffen. Der Dahl'sche Farbstoff aus Azophenin und p-Phenylendiamin löst sich mit violetter Farbe (Farbe des Tetramethylsafranins) in Wasser, selbst in heissem schwer, das neue wasserlösliche Indulin G aus Indulin B und p-Phenylendiamin dagegen mit grünstichig blauer Farbe (Farbe des Methylenblau) in kaltem und warmem Wasser leicht. Durch Chlorzink wird die Lösung des ersteren Farbstoffs sofort gefällt, während das Chlorzinkdoppelsalz des neuen Farbstoffes ebenso löslich ist als das salzsaure Salz.

In der That hat das Ausgangsmaterial, das in Wasser schwer lösliche Indulin, welches als erstes Reactionsproduct bei der Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin auf Amidoazobenzol entsteht, nichts gemein mit dem Ausgangsmaterial für den Dahl'schen Körper, dem Azophenin. Dem Azophenin, einem völlig indifferenten Körper, wird die Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N_4$ gegeben, während das in Frage kommende Indulin, ein basischer Farbstoff, welcher aus Azophenin in der gewöhnlichen Indulinschmelze zuerst entsteht die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_4$ besitzt. Dieses Indulin findet sich nirgends in der Literatur genauer beschrieben. Es wird gewöhnlich als Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ angeführt, mit dem es nichts gemein hat.

Während das Azodiphenylblau (nach Hofmann & Geyger Ber. V, 472) in Wasser völlig unlöslich ist, löst sich das eben genannte Indulin in etwa 200 Theilen Wasser leicht auf. Während ersteres die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ (Hofmann & Geyger) hat, kommt letzterem die Formel $C_{24}H_{18}N_4$ zu. Die alkoholische oder ätherische Lösung des Azodiphenylblaus ist schmutzigbraunroth, während die des Indulins $C_{24}H_{18}N_4$ rein fuchsinroth ist. Charakteristisch ist die ausserordentlich leichte Löslichkeit der Base $C_{24}H_{18}N_4$ in Aether.

Bei dem Dahl'schen Verfahren, also Erhitzen von Azophenin mit p-Phenylendiamin und Benzoësäure entsteht direct wasserlösliches Indulin, das völlig verschieden ist von dem obigen in Wasser schwer löslichen Indulin $C_{24}H_{18}N_4$.

Wenn dieses als Zwischenproduct entstände, müsste das Endproduct Dahl'sches p-Phenylenblau mit dem hier zu erhaltenden Endproduct „Indulin G" identisch sein, was nicht der Fall ist.

Beispiel I. 10 Theile Indulin, 15 Theile p-Phenylendiamin und 2 Theile Benzoësäure werden unter beständigem Umrühren so lange auf 160—180° erhitzt, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure klar löst. Die Schmelze wird nun in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen.

Beispiel II. 10 Theile Indulin, 12 Theile m-Phenylendiamin und 2 Theile Benzoësäure werden wie oben 3 Stunden auf 150—160° erhitzt, die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen.

In derselben Weise verläuft die Reaction mit p-Toluylendiamin und m-Toluylendiamin.

Die so erhaltenen Farbstoffe stellen braune kupferglänzende Krystallpulver dar, und sind leicht löslich in kaltem Wasser.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man das Indulin, $C_{24}H_{18}N_4$, welches als erstes Product der Reaction zwischen Azophenin mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht, und dessen Eigenschaften in der Beschreibung genau angegeben sind, mit p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin oder m-Toluylendiamin auf 150—190° erhitzt.

Fr. P. 194032.

No. 54617. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline.*)

Vom 7. November 1889 ab.

Ausgelegt d. 17. Juli 1890. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Durch Zusammenschmelzen des Indulins $C_{24}H_{18}N_4 . HCl$ mit aromatischen Meta- und Paradiaminen haben wir wasserlösliche indulinartige Farbstoffe erhalten und ist uns hierfür unter No. 50819 ein Patent ertheilt worden.

Wir haben nun gefunden, dass auch derjenige spritlösliche Farbstoff des rohen Indulins, welcher mit organischen Säuren keine beständigen löslichen Salze liefert beim Schmelzen mit aromatischen Diaminen, besonders mit p-Phenylendiamin, sehr werthvolle wasserlösliche indulinartige Farbstoffe giebt.

100 kg spritlösliches Indulin (als Rückstand erhalten beim Auskochen des rohen Indulinbasengemenges mit verdünnter Essigsäure nach D. R. P. 50534),
150 „ p-Phenylendiamin,
30 „ salzsaures p-Phenylendiamin

werden in einem emaillirten Kessel mit Rührer so lange auf 180° erhitzt, als eine Probe in verdünnter Salzsäure gelöst noch blauer in der Nüance wird; die Schmelze dauert etwa 3 Stunden.

Dem Reactionsproducte wird durch Auskochen mit Wasser das unverbrauchte Paraphenylendiamin entzogen. Der Rückstand wird hierauf in 2000 l Wasser und 70 kg Salzsäure von 30 % heiss gelöst, die Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen. Der Farbstoff färbt gebeizte und ungebeizte Baumwolle blau.

Das oben genannte spritlösliche Indulin, aus welchem wir durch Zusammenschmelzen mit Paraphenylendiamin bei 180° einen wasserlöslichen Farbstoff erhalten, hat bei der Elementaranalyse Zahlen gegeben, welche auf die einfachste Formel $C_{18}H_{15}N_3$ stimmen.

Es ist somit isomer (oder polymer) mit dem Azodiphenylblau von Hofmann und Geyger (Ber. V 472), jedoch nicht identisch mit demselben, wie aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Eigenschaften ersichtlich:

	Spritlösliches Indulin $C_{18}H_{15}N_3$ der Farbwerke	Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ von Hofmann & Geyer
Farbe des salzsauren Salzes in alkoholischer Lösung	rothviolett	blauviolett
Farbe der Farbbasis in alkoholischer Lösung . .	roth	braunviolett

Beide Induline zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure (Monohydrat); während nämlich Azodiphenylblau von Monohydrat bei 15° C. leicht sulfonirt wird, bleibt das spritlösliche Indulin unserer Patentanmeldung unter denselben Bedingungen unangegriffen.

Beide Farbstoffe haben ein charakteristisches Absorptionsspectrum, einen breiten Streifen in Orange; die den Dunkelheitsmaxima entsprechenden Wellenlängen haben nicht sehr verschiedene Werthe:

Azodiphenylblau $\lambda = 591 . 40$,
Spritlösliches Indulin der Farbwerke
$\lambda = 596 . 41$.

Beide gelöst in einem Gemenge von Acetin und Alkohol.

Das wasserlösliche Indulin, welches wir aus obigem spritlöslichen, durch Verschmelzen mit Paraphenylendiamin erhalten, hat folgende Eigenschaften:

Dasselbe (Zinkdoppelsalz) ist leicht löslich in kaltem und warmem Wasser mit rein blauer Farbe, schwer in Alkohol. 1 Theil löst sich in 7 Theilen Wasser von 15° C.

Die Farbbasis ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Basis und deren Salze mit blauer Farbe. Die wässrige Lösung des Farbstoffs zeigt folgendes Absorptionsspectrum:

*) Im Auszuge mitgetheilt.

Eine dunkle Linie in Orange, deren Maximum entspricht der Wellenlänge $\lambda = 595.25$.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Indulins, darin bestehend, dass man das spritlösliche Indulin $C_{18}H_{15}N_3$, welches

a) als Rückstand bei dem Verfahren des Patents No. 50534 gewonnen wird,

b) im Gegensatz zum Azodiphenylblau von Schwefelsäuremonohydrat nicht sulfurirt wird (bei 15°),

c) im Gegensatz zu dem Indulin $C_{36}H_{27}N_5$ ein in Alkohol mit rothvioletter Farbe leicht lösliches salzsaures Salz bildet, während die alkoholische Lösung der Base fuchsinroth ist,

mit p-Phenylendiamin bei 180° verschmilzt.

No. 54657. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Isolirung eines Farbstoffs der Indulinreihe.*)

Zusatz zum Patent No. 50534.

Vom 22. Februar 1890 ab.

Ausgelegt d. 19. Juni 1890. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Die Trennung der Base $C_{24}H_{18}N_4$ von dem in Wasser unlöslichen Producte der Indulinschmelze (siehe den Nachtrag des Hauptpatentes) lässt sich ausser in der beschriebenen Weise auch wie folgt erreichen.

Man vereinigt die Ueberführung der salzsauren Induline in Basen und das Auskochen der letzteren mit verdünnten organischen Säuren in eine Operation, indem man z. B. die salzsauren Induline mit berechneter Menge essigsauren Natrons in wässriger Lösung kochend unter Druck behandelt, hierauf filtrirt und im Filtrat die Base $C_{24}H_{18}N_4$ abscheidet.

Beispiel:

20 kg salzsaures Indulin,
8,1 „ essigsaures Natron

werden in etwa 1000 l Wasser bei 1,5 Atmosphäre Druck 1 Stunde gekocht, filtrirt und aus dem Filtrat wird die Base mit Alkali gefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Isolirung des Indulins $C_{24}H_{18}N_4$, darin bestehend, dass man die Producte der Indulinschmelze (2 Theile Amidoazobenzol, 5 Theile Anilin, 3,9 Theile salzsaures Anilin) anstatt dieselben nach der im Hauptpatent angegebenen Methode zu behandeln, mit wässriger Lösung von essigsaurem Natron unter Druck auskocht und aus dem Filtrat die Base mit Alkali fällt.

No. 55184. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung blaugrauer Farbstoffe aus den spritlöslichen Indulinen welche durch Einwirkung von salzsaurem Amidoazobenzol auf eine wässrige Lösung von Anilin resp. o-Toluidin entstehen.*)

Vom 20. April 1890 ab.

Ausgelegt d. 25. August 1890. — Ertheilt d. 17. December 1890.

Wir haben gefunden, dass beim Kochen von salzsaurem Amidoazobenzol mit einer verdünnten wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin oder salzsaurem o-Toluidin neben

*) Im Auszuge mitgetheilt.

wasserlöslichen blauen Farbstoffen (Caro, Handwörterbuch der Chemie Bd. 3. S. 793) spritlösliche indulinartige Körper entstehen, welche beim Verschmelzen mit Anilin oder p-Phenylendiamin werthvolle blaugraue Farbstoffe liefern.

Zu deren Darstellung werden 100 kg salzsaures Amidoazobenzol und 150 kg Anilinsalz mit 500 l Wasser in einem Holzgefäss mit Rührwerk so lange auf Siedetemperatur erhitzt, bis eine bestimmte blaue Nüance erreicht ist, die sich bei weiterem Kochen nicht mehr ändert. Diese Operation dauert 10—12 Stunden. Hierauf setzt man 120 kg Salzsäure hinzu, sammelt das entstandene spritlösliche Indulin in einer Filterpresse, wäscht mit Wasser und trocknet. Analog verfährt man bei Anwendung von o-Toluidin an Stelle von Anilin in obigem Ansatz.

Bei der Phenylirung dieser Induline mit Anilin erhält man einen blaugrauen spritlöslichen Farbstoff, der im Zeugdruck an Stelle des gewöhnlichen Indulins Verwendung finden kann. Zu diesem Zwecke werden 50 kg wasserunlöslicher Rückstand vom Indulin Caro (aus Anilin oder o-Toluidin), 50 kg salzsaures Anilin und 100 kg Anilin im emaillirten Kessel so lange auf 180° erhitzt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Die Schmelze wird nun in 1000 l Wasser und 140 kg Salzsäure abgedrückt, aufgekocht, der Farbstoff auf Filtern gesammelt und getrocknet. Er stellt ein mattblaues Pulver dar, leicht löslich in Alkohol mit rein blauer Farbe, unlöslich in Wasser.

Wasserlösliche blaugraue Farbstoffe, die wegen ihrer Echtheit gegen Seife und Licht etc. von grossem Werthe sind, erhält man beim Verschmelzen des oben genannten indulinartigen Rückstandes (aus Amidoazobenzol und wässriger Lösung von salzsaurem Anilin resp. o-Toluidin) mit Paraphenylendiamin. Z. B. werden 100 kg dieses Rückstandes, 150 kg Paraphenylendiamin und 25 kg salzsaures Paraphenylendiamin 3 Stunden auf 170—180° erhitzt. Die Schmelze wird dann zur Entfernung des unverbrauchten Diamins mit 500 l Wasser ausgekocht; der Rückstand wird in 2000 l Wasser mit 100 kg Salzsäure heiss aufgelöst, filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen. Blaues Pulver, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser mit graublauer Farbe. Der Farbstoff färbt ungebeizte und tannirte Baumwolle echt graublau.

Der zur Darstellung obiger Farbstoffe verwandte wasserlösliche Rückstand ist nicht einheitlicher Natur. Keines der bis jetzt bekannten genauer charakterisirten Induline ist in ihm enthalten. Er ist nur sehr schwer löslich in Sprit und die alkoholische Lösung wird im Gegensatz zu der der bekannten Induline durch Salzsäure roth. Bei fractionirter Extraction mit Alkohol zeigen die ersten und letzten Auszüge verschiedene Färbung von stahlblau bis röthlich grau.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blaugrauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man den indulinartigen wasserunlöslichen Rückstand, welcher neben einem wasserlöslichen blauen Farbstoff beim Kochen von Amidoazobenzol mit verdünnten wässerigen Lösungen von salzsaurem Anilin oder salzsaurem o-Toluidin entsteht, mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit Paraphenylendiamin und salzsaurem Paraphenylendiamin erhitzt.

No. 53357. Kl. 22. K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK in OFFENBACH a. M.

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen beizefärbenden Baumwollfarbstoffs aus Indulin.

Vom 30. Juli 1889 ab. *December 1890 erloschen.*

Ausgelegt d. 27. Januar 1890. — Ertheilt d. 23. Juli 1890.

Das Endproduct der gewöhnlichen Indulinschmelze, das in Wasser nahezu unlösliche, in Spiritus schwer lösliche sogenannte Spritindulin, welches entsteht, wenn Amidoazobenzol oder Azophenin mit Anilin und salzsaurem Anilin längere Zeit auf

höhere Temperaturen (bis zu 210°) erhitzt, und dessen Base die Formel $C_{36} H_{27} N_5$ zugeschrieben wird (Ber. d. d. chem. Ges. 1883, S. 1102 und 1888, S. 2619), geht leicht und vollständig in einen wasserlöslichen Farbstoff über, wenn es mit Paraphenylendiamin auf 150—200° erhitzt wird. Irgend ein anderer Zusatz, wie z. B. von Benzoësäure, wie es in dem Patent No. 43088 und No. 50819 angegeben, ist bei diesem Ausgangsmaterial nicht nöthig.

Beispiel: In 25 kg geschmolzenes p-Phenylendiamin werden 20 kg Spritindulin eingerührt und die Masse während 4 Stunden auf 175° erhitzt; die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wird in heissem Wasser und soviel Salzsäure, als zu ihrer Neutralisation erforderlich ist, gelöst und der Farbstoff mit Salz abgeschieden.

Er löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und färbt tannirte Baumwolle grünstichig blau; durch Behandlung der gefärbten Faser mit chromsauren Salzen wird die Färbung dunkler und widerstandsfähiger.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen blauen, auf tannirte Baumwolle färbenden Farbstoffes durch Erhitzen auf 150—200° von p-Phenylendiamin mit demjenigen Spritindulin, welches sich durch länger dauernde Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin auf Amidoazobenzol oder Azophenin bei 170—210° bildet und dessen Base die Formel $C_{36} H_{27} N_5$ zugeschrieben wird.

No. 54679. Kl. 22. K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK IN OFFENBACH A. M.*)

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen beizenfärbenden Bauwollfarbstoffs.

Zusatz zu No. 53357.

Erloschen December 1890.

Vom 6. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 12. Mai 1890. — Ertheilt d. 5. November 1890.

In gleicher Weise wie p-Phenylendiamin wirkt auch p-Toluylendiamin auf das im D. R. P. 53357 erwähnte Spritindulin. Das Verfahren ist das nämliche, der entstehende Farbstoff besitzt einen rötheren Ton. Seine in 2 Theilen Wasser in der Wärme bereitete Lösung wird beim Erkalten syrupförmig ohne Farbstoff abzuscheiden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffs durch Anwendung von p-Toluylendiamin an Stelle des im Hauptpatent 53357 genannten p-Phenylendiamins.

No. 45370. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffs und dessen Sulfosäuren.

Vom 6. Mai 1888 ab.

Ausgelegt d. 2. Juli 1888. — Ertheilt d. 3. October 1888.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass durch Verschmelzen des Anilidonaphtochinonanils (Naphtochinondianilid, Beilstein, Aufl. I, Bd. II. 1724) mit salzsaurem Anilin

*) Im Auszuge mitgetheilt.

und Anilin ein rother basischer Farbstoff entsteht, der sich in Sulfosäuren von werthvollen Färbeeigenschaften überführen lässt.

Bekanntlich bildet sich das Anilidonaphtochinonanil bei der Einwirkung von Anilin auf Derivate des α- und β-Naphtochinons, auf Nitroso- und Azokörper der Naphtalinreihe u. s. w.

Erhitzt man daher diese Verbindungen mit salzsaurem Anilin und Anilin, so lässt sich die Bildung des Anilidonaphtochinonanils mit seiner Umwandlung in den rothen Farbstoff zu einer Operation vereinigen.

Derartige bekannte Generatoren des Anilidonaphtochinonanils sind:

Amidonaphtochinonimid (Berichte XIII, 123, XV, 480);
β-Naphtochinon (Ber. XIV, 1493);
β-Naphtochinonanilid (Ber. XIV, 1493);
Benzol-azo-α-naphtylamin (Ber. XXI, 679);
Benzol-azo-äthyl-α-naphtylamin (Ber. XXI, 679);
Benzol-azo-phenyl-α-naphtylamin (Ber. XXI, 679);
Benzol-azo-α-naphtol (Ber. XXI, 679);
Nitroso-phenyl-α-naphtylamin (Ber. XXI, 679);
Nitroso-α-naphtol (Berichte VIII, 1023, XXI, 391);
Nitroso-β-naphtol (Ber. XXI, 391);
Dibrom-α-naphtol (Chem. News XLIX 146);

Nach den Beobachtungen der Erfinder lassen sich auch nachstehende Verbindungen, deren Umsetzungen zu Anilidonaphtochinonanil bisher noch nicht nachgewiesen sind, durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Anilin in einen rothen Farbstoff überführen: α-Naphtochinon, Monochlor-α-naphtochinon, Schmelzpunkt 109—111°, Oxy-α-naphtochinon, Anilido-α-naphtochinon, Benzol-azo-dimethyl-α-naphtylamin.

I. Darstellung des basischen Farbstoffes.

Beispiel I. 10 kg Anilidonaphtochinonanil werden mit 10 kg salzsaurem Anilin und 35 kg Anilin im Oelbad auf 130—160° während 6 Stunden bezw. so lange erhitzt, bis eine Probe sich in Aether mit rother, und nicht mehr braungelber Farbe zu lösen beginnt und eine weitere Probe beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure an Stelle der anfänglich violetten und dann schwarzen Färbung die grüne, für den neuen Farbstoff charakteristische Farbe seiner schwefelsauren Lösung hervortreten lässt.

Die erkaltete Schmelze wird dann mit verdünnter Salzsäure aufgekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Filterrückstand bis zur Entfernung der Anilinsalze u. s. w. mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine weitere Reinigung des so erhaltenen Farbstoffes lässt sich durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel und am vollständigsten durch Darstellung seiner schön krystallisirenden Base ausführen.

Zweckmässig behandelt man zunächst 10 kg des rohen Farbstoffes wiederholt mit je 30 kg Toluol bei 100° bis zur Entfernung der darin mit brauner Farbe löslichen Verunreinigungen. Der ungelöste Rückstand wird darauf vom Toluol befreit und in ungefähr 20 kg Alkohol heiss gelöst. Wird dann die rothviolette alkoholische Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, so scheidet sich die Farbstoffbase ab und kann nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. durch Umlösen in der fünffachen Gewichtsmenge heissen Toluols in glänzenden dunkelrothbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 233—234° erhalten werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die reine Farbstoffbase mit rein grüner Farbe. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus dieser Lösung das Sulfat des Farbstoffs als rother Niederschlag ab, der sich in reinem Wasser reichlich mit rother Farbe löst. Eine ähnliche Löslichkeit zeigt das durch Digeriren der Farbstoffbase mit Salzsäure erhältliche Chlorhydrat. Weder die wässerigen, noch die alkoholischen Lösungen des Farbstoffes weisen irgend eine Fluorescenzerscheinung auf und unterscheiden sich bereits hierdurch wesentlich von den Lösungen der früher dargestellten Naphtalinfarbstoffe, insbesondere von denen des Magdalaroths und seiner Analogen (Ber. II, 414, VII, 1291).

Die bisherigen Analysen der Farbstoffbase entsprechen der empirischen Formel $C_{28} H_{21} N_3$, und durch sein Gesammtverhalten schliesst sich dieser Farbstoff den Farbstoffen der Indulinreihe an.

Beispiel II. 10 kg gelbes Nitroso-α-naphtol werden mit 10 kg salzsaurem Anilin und 35 kg Anilin im Oelbad auf 130—140° erhitzt. Nachdem die zuerst eintretende

und durch Vermischen einer Probe mit Aether leicht zu erkennende Bildung des Anilidonaphtochinonanils sich vollzogen hat, wird die Temperatur auf 150—160° gesteigert und auf dieser Höhe erhalten, bis die im Beispiel I. beschriebenen Aether- und Schwefelsäureproben die Beendigung der Farbstoffbildung anzeigen.

Die weitere Aufarbeitung der Schmelze geschieht dann in der oben angegebenen Weise.

Beispiel III. 10 kg salzsaures Benzolazo-α-naphtylamin, 10 kg salzsaures Anilin und 35 kg Anilin werden im Oelbad innerhalb einer Stunde bei allmählich steigender Temperatur auf 100—130° erhitzt. Die Farbstoffbildung tritt in diesem Falle schneller als in den vorangegangenen Beispielen ein und lässt sich durch weiteres Erhitzen auf 130° zu Ende führen. Die Schmelze wird zweckmässig in der beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Beispiel IV. 10 kg Monochlor-α-naphtochinon (Ber. XV. 485), 10 kg salzsaures Anilin und 35 kg Anilin werden im Oelbad von 150—160° während ungefähr 8 Stunden bezw. bis zum Eintritt der im Beispiel I. beschriebenen Endreaction erhitzt und in der angegebenen Weise weiterbehandelt.

Die in den vorstehenden Beispielen angewendeten Mengenverhältnisse haben die besten Resultate geliefert, lassen sich aber innerhalb weiter Grenzen abändern. Eine Erhöhung oder Verringerung der relativen Menge freien Anilins bewirkt im wesentlichen nur eine entsprechende Verlangsamung oder Beschleunigung des Reactionsverlaufes.

II. Darstellung der Sulfosäuren.

Durch directe Sulfonirung des rothen basischen Farbstoffes lassen sich drei durch ihre Löslichkeit unterschiedene, wohl charakterisirte Sulfosäuren erhalten. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt selbst bei energischer Einwirkung fast ausschliesslich eine in Wasser nahezu unlösliche Monosulfosäure.

Bei Anwendung der rauchenden Schwefelsäure, des Schwefelsäuremonochlorhydrins oder ähnlicher durch ihren Anhydridgehalt wirkender Agentien entsteht sowohl aus dieser Monosulfosäure, wie auch direct aus dem nicht sulfonirten Farbstoff zunächst eine in heissem Wasser lösliche und durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Disulfosäure, die bei gesteigerter Einwirkung des Agens in eine im kalten Wasser leicht lösliche, aber nicht mehr in krystallinischer Form abzuscheidende, voraussichtlich höher sulfonirte Säure übergeht. Diese in Wasser löslichen Sulfosäuren sind insbesondere zu einer Verwendung in der Färberei der animalischen Textilfaser geeignet.

Beispiel I. Darstellung der Monosulfosäure.

10 kg Farbstoff (Base, Hydrochlorat oder Sulfat) werden mit 50 kg Schwefelsäure von 66° B. auf 93—100° unter beständigem Rühren so lange erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte, gewaschene Probe sich vollständig in kalter und verdünnter Natronlauge löst.

Man trägt hierauf das Säuregemisch in die zehnfache Menge Wasser ein, filtrirt, wäscht und presst. Zur Ueberführung der so erhaltenen Monosulfosäure in ein zu ihrer vollständigen Reinigung besonders geeignetes, schwer lösliches und krystallisirbares Natronsalz wird dieselbe in etwa 800 l kaltem Wasser suspendirt und durch allmählichen Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht. Wird dann diese Lösung zum Kochen erhitzt und gleichzeitig durch Zusatz von ferneren 20 kg Natronlauge 40° B stark alkalisch gemacht, so tritt vollständige Abscheidung des Natronsalzes ein. Man lässt erkalten, filtrirt, wäscht und zerlegt das krystallinische Natronsalz durch verdünnte Schwefelsäure

Durch diese bequeme und sichere Methode zur Reindarstellung der Monosulfosäure wird man auch in den Stand gesetzt, einen nicht völlig gereinigten Farbstoff, insbesondere die von Anilinsalzen befreite Rohschmelze (siehe oben Beispiel I) für die Sulfonirung zu verwenden.

Beispiel II. Darstellung der Disulfosäure.

10 kg basischer Farbstoff bezw. Monosulfosäure werden mit 40 kg rauchender Schwefelsäure von 23 % Anhydridgehalt unter beständigem Rühren auf 90—95° erhitzt, bis eine Probe, mit der 10 fachen Menge Wasser gefällt, einen rothen Niederschlag abscheidet, der sich in reinem Wasser beim Aufkochen vollständig löst. Man trägt

sodann das Säuregemisch in 200 l Eiswasser ein, filtrirt, presst die auf dem Filter gesammelte Sulfosäure, vertheilt sie in 400 l Wasser und setzt Ammoniak bis zum Eintritt völliger Lösung zu. Die so entstandene Lösung wird hierauf so lange gekocht, bis aus einer Probe derselben sich nach dem Abkühlen das Ammoniaksalz der Disulfosäure nahezu vollständig in krystallisirter Form abscheidet. Man lässt sodann die Gesammtmenge der Lösung erkalten und filtrirt, presst und trocknet den sulfonirten Farbstoff.

In entsprechender Weise lassen sich die Kali- und Natronsalze der Disulfosäure darstellen. Diese Alkalisalze scheiden sich ebenfalls, wie das vorerwähnte Ammoniaksalz beim Erkalten der genügend concentrirten Lösungen in rothen, lebhaft bronceglänzenden Kryställchen ab, die beim Trocknen matt werden. Auch die freie Sulfosäure lässt sich aus siedendem Wasser krystallisirt erhalten.

Die Disulfosäure färbt animalische Fasern im sauren Bade lebhaft bläulichroth.

Beispiel III. Darstellung der in kaltem Wasser leicht löslichen Sulfosäure.

10 kg basischer Farbstoff bezw. ein entsprechendes Gewicht seiner Mono- oder Disulfosäure werden in 60 kg rauchender Schwefelsäure von 23 % freiem Anhydrid unter Umrühren eingetragen. Man erhitzt dann im Wasserbade, bis eine Probe sich in der 20 fachen Menge kalten Wassers leicht und vollständig löst. Das Säuregemisch wird hierauf mit 1000 l Wasser verdünnt, mit Kalkmilch neutralisirt und in bekannter Weise durch Umsetzen des so entstandenen löslichen Kalksalzes mit Natriumcarbonat, Filtriren und Abdampfen auf das Natronsalz der Sulfosäure verarbeitet.

Wegen der Leichtlöslichkeit der Sulfosäure und ihrer Salze, wodurch eine schliessliche Reinigung des Farbstoffes erschwert wird, muss man in diesem Falle möglichst reine Ausgangsmaterialien für die Sulfonirung verwenden.

Die Sulfosäure färbt animalische Fasern im sauren Bade lebhaft bläulichroth.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffes durch Erhitzen von Anilidonaphtochinonanil, α-Naphtochinon, Monochlor-α-naphtochinon, Oxy-α-naphtochinon, Anilido-α-naphtochinon, Amidonaphtochinonimid, β-Naphtochinon, β-Naphtochinonanilid, gelbes Nitroso-α-naphtol, Nitroso-β-naphtol, Dibrom-α-naphtol, Benzol-azo-α-naphtol, Benzol-azo-α-naphtylamin, Benzol-azo-dimethyl-α-naphtylamin, Benzol-azo-äthyl-α-naphtylamin, Benzol-azo-phenyl-α-naphtylamin mit salzsaurem Anilin und Anilin.
2. Ueberführung des in Patentanspruch 1. genannten rothen basischen Farbstoffes in eine in Wasser nahezu unlösliche Monosulfosäure durch Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Löslichwerden in kalten und verdünnten alkalischen Laugen.
3. Darstellung einer in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslichen krystallisirbaren Disulfosäure des rothen basischen Farbstoffes (Patentanspruch 1.) durch Digeriren desselben oder seiner Monosulfosäure (Patentanspruch 2.) mit rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin oder ähnlichen durch ihren Anhydridgehalt wirkenden Sulfonirungsmitteln bis zum Eintritt der genannten Löslichkeitsgrade.
4. Verfahren zur Darstellung einer in kaltem Wasser leicht löslichen Sulfosäure des rothen basischen Farbstoffes (Patent-Anspruch 1.), darin bestehend, dass man denselben bezw. seine Monosulfosäure (Patentanspruch 2.) oder seine Disulfosäure (Patentanspruch 3) mit rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin oder ähnlichen durch ihren Anhydridgehalt wirkenden Sulfonirungsmitteln bis zum Eintritt des genannten Löslichkeitsgrades erhitzt.

A. P. 428530 $C_{28}H_{18}N_3 . SO_3H$, 430975 $C_{28}H_{17}N_3(SO_3H)_2$ 431404 (C. Schraube A to Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 1888 No. 15259, 1890 No. 6875.

Das Handelsproduct „Azocarmin" ist die Disulfosäure des Phenylrosindulins. Es findet in Folge seines guten Egalisirungsvermögens, seiner bedeutenden Licht- und Waschechtheit in der Wollfärberei Anwendung namentlich zum Ersatz von Orseille.

No. 52922. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffs und dessen Sulfosäuren.

Zusatz zu No. 45370 vom 6. Mai 1888.

Vom 27. October 1889 ab.

Ausgelegt d. 24. Februar 1890. — Ertheilt d. 25. Juni 1890.

Im Hauptpatent ist die Darstellung von drei durch ihre Löslichkeit verschiedenen Sulfosäuren eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffes beschrieben. Diese Darstellung beruht auf der directen Sulfonirung des fertig gebildeten Farbstoffes bezw. seiner Mono- oder Disulfosäure.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Sulfogruppe auch in der Weise in das Farbstoffmolecül einführen lässt, dass man zum Aufbau desselben an Stelle der im Patentanspruch 1. des Hauptpatentes genannten Naphtalinderivate Sulfosäuren dieser Farbstoffcomponenten verwendet. So erhält man z. B. eine Monosulfosäure des rothen basischen Naphtalinfarbstoffes, wenn man an Stelle des Amidonaphtochinonimids, dessen aus dem Naphtolgelb S in bekannter Weise darstellbare Sulfosäure („Biimidonaphtolsulfosäure", Lauterbach, Ber. 1881, S. 2030) mit Anilin und salzsaurem Anilin verschmilzt. Aus dieser Monosulfosäure lassen sich dann, wie im Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 3 und 4), anderweitige Sulfosäuren durch nachträgliche directe Sulfonirung darstellen.

Folgende Abänderungen des Verfahrens haben sich als praktisch bewährt.

Sulfosäure I.

50 kg Amidonaphtochinonimidsulfosäure, 50 kg salzsaures Anilin und 175 kg Anilin werden in einem emaillirten mit Rührwerk versehenen Kessel innerhalb 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 160° C. erhitzt man weitere 10 Stunden, bezw. so lange, bis eine Probe, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, nur grüne Färbung zeigt, deren Reinheit im Vergleich zu einer früheren Probe keinen Fortschritt mehr erkennen lässt.

Die noch warme Schmelze trägt man hierauf in 200 kg Salzsäure (30 % HCl) ein, giebt 1000 l Wasser hinzu und kocht auf.

Nach Zusatz von weiteren 2000 l Wasser lässt man erkalten, filtrirt, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und presst.

Um die so erhaltene rohe Sulfosäure zu reinigen, wird dieselbe in das schwer lösliche, krystallisirende Natronsalz übergeführt.

Man kocht dieselbe zu diesem Zwecke mit 2000 l Wasser und 110 kg Natronlauge (1,35 spec. Gew.) auf, wobei theilweise Lösung eintritt; beim Erkalten scheidet sich das zunächst noch unreine Natronsalz vollständig ab. Dieses wird von der braunroth gefärbten Flüssigkeit abgetrennt und mit 6000 l Wasser und 5 kg Natronlauge (1,35 spec. Gew.) nochmals aufgekocht, wobei dasselbe wiederum nur theilweise in Lösung geht. Beim Abkühlen scheidet sich das Natronsalz in krystallinischer Form ab; man filtrirt bei 40—45° C. — bei niedrigerer Temperatur bildet die Mutterlauge leicht Gallerte — und kocht den Filterrückstand nochmals mit 2000 l Wasser, filtrirt wiederum bei 40—45° C., wäscht mit warmem Wasser nach und presst ab. Zur Ueberführung des Natronsalzes in die freie Sulfosäure rührt man den Presskuchen mit 1000 l Wasser an, kocht auf und übersättigt mit Salzsäure. Die auf dem Filter gesammelte freie Sulfosäure wird gewaschen, gepresst und getrocknet.

Die freie Sulfosäure ist wie ihr Natronsalz auch in heissem Wasser nur wenig löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe.

Die Sulfosäure, in der beschriebenen Weise dargestellt, ist noch nicht vollkommen rein; man kann sie durch wiederholtes Ueberführen in das krystallisirte Natronsalz weiter reinigen.

Diese Sulfosäure ist, wie schon erwähnt, ihrer Darstellung und Zusammensetzung nach eine Monosulfosäure.

Von der in dem Hauptpatent beschriebenen isomeren Monosulfosäure (Patent No. 45370,

Patentanspruch 2.) unterscheidet sie sich wesentlich durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure.

Während die Monosulfosäure des Hauptpatentes durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° nicht höher sulfonirt wird, sondern sich beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser unverändert abscheidet, wird bei gleicher Behandlung die isomere Sulfosäure I leicht und vollständig in die wasserlösliche „Sulfosäure II" umgewandelt.

Andererseits ist diese Sulfosäure I völlig unlöslich in concentrirter Salzsäure, während die isomere Monosulfosäure des Hauptpatentes sich darin zum Theil mit grüner Farbe löst.

In vorstehendem Verfahren kann man übrigens auch in völlig gleicher Weise an Stelle der Amidonaphtochinonimidsulfosäure direct das Naphtolgelb S, am zweckmässigsten in der Form der freien Dinitronaphtolsulfosäure verwenden. Es lässt sich annehmen, dass die in der Schmelze stets stattfindenden Reductionsprocesse hierbei den Durchgang durch die Amidonaphtochinonimidsulfosäure bewirken.

Sulfosäure II.

10 kg der Sulfosäure I werden in 30 kg rauchender Schwefelsäure (23 % freies Anhydrid enthaltend) unter Kühlung eingetragen. Man erhält die Mischung unter Umrühren auf 15—20°, bis eine Probe, auf die dreifache Menge Eis gegossen, einen Niederschlag giebt, welcher in warmem Wasser vollständig löslich ist.

Nach dem Abkühlen wird das Säuregemisch auf 150 kg Eis gegossen, die ausgeschiedene Sulfosäure auf dem Filter gesammelt und gepresst.

Zur weiteren Reinigung wird die Sulfosäure in 1000 l kochendem Wasser gelöst und mit soviel Natronlauge versetzt, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer bleibt; hierauf giebt man Ammoniak im Ueberschuss hinzu, sowie 100 l gesättigte Kochsalzlösung, und kocht bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrnehmbar ist. Nach dem Erkalten scheidet sich das Natronsalz des Farbstoffes in krystallinischer Form aus. Dasselbe wird auf dem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet.

Das Kali- und Ammoniaksalz lassen sich auf ähnliche Weise in krystallinischer Form erhalten. Auch die freie Sulfosäure lässt sich aus heissem Wasser krystallisiren. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe. Auf animalischer Faser erzeugt sie im sauren Bade orseilleähnliche Färbungen.

Dieselbe ist eine Disulfosäure, wie dies aus der Analyse ihres Bariumsalzes

$$C_{28}H_{17}N_3 \begin{cases} SO_3H \\ SO_3\frac{Ba}{2} \end{cases} \text{ hervorgeht.}$$

Ba berechnet: 10,97; gefunden: 11,06 %.

Von der isomeren Disulfosäure des Hauptpatentes (Patentanspruch 3.) unterscheidet sie sich zunächst durch das Verhalten der heissen wässerigen Lösung gegen Kochsalzlösung, durch welche im Falle der Disulfosäure des Hauptpatentes die Ausscheidung von rothen, lebhaft goldglänzenden Kryställchen erfolgt, während in gleicher Weise aus der isomeren Sulfosäure II ein mattbraunglänzender, im durchfallenden Licht roth erscheinender krystallinischer Niederschlag entsteht.

Ferner unterscheiden sich diese beiden Disulfosäuren durch ihr Verhalten gegen Natronlauge, welche beim Uebersättigen der heissen wässerigen Lösung der Disulfosäure des Hauptpatentes ohne erheblichen Farbenwechsel die Abscheidung des Natronsalzes in Form rother, lebhaft bronceglänzender Kryställchen bewirkt. Bei gleicher Behandlung tritt ein Farbenwechsel der wässerigen Lösung der isomeren Sulfosäure II von Roth nach Violett ein, und es entsteht ein blauvioletter, mattbraunglänzender krystallinischer Niederschlag des Natronsalzes.

Schliesslich zeigen auch die Bariumsalze der isomeren Disulfosäuren ein charakteristisches verschiedenes Verhalten.

Aus der Disulfosäure des Hauptpatentes entsteht bei kurzem Kochen mit kohlensaurem Baryt ein aus heisser Lösung in rothen, lebhaft goldglänzenden Krystallen sich abscheidendes Bariumsalz. In der siedenden Lösung dieses Salzes bewirkt Bariumhydrat nur eine theilweise Ausscheidung, die sich beim Erkalten vermehrt.

Dagegen bildet das in gleicher Weise mit kohlensaurem Baryt dargestellte, leichter lösliche Bariumsalz der isomeren Sulfosäure II bläulichrothe, broncebraunglänzende Krystalle, deren heisse Lösung durch Barythydrat vollständig gefällt wird. Der

krystallinische Niederschlag ist blauviolett und mattbraunglänzend.

Anscheinend dieselbe Sulfosäure entsteht durch mehrstündiges Erhitzen der Sulfosäure I mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade.

Sulfosäure III.

10 kg Sulfosäure II werden in 60 kg rauchender Schwefelsäure (23 % freies Anhydrid enthaltend) eingerührt. Man erhitzt im Wasserbade, bis eine Probe, in Natronsalz übergeführt, mit Kochsalz keine Fällung mehr giebt. Hierauf verdünnt man das erkaltete Säuregemisch mit der zehnfachen Menge Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch, setzt die Lösung des Kalksalzes in bekannter Weise mit Soda um und dampft die Lösung des Natronsalzes zur Trockne.

Die nicht vollständig reine Sulfosäure I ist für diese Darstellung weniger geeignet, da in Folge der Leichtlöslichkeit der Salze der Sulfosäure III eine weitere Reinigung erschwert ist.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Sulfosäure III mit grüner Farbe. Von der Sulfosäure II unterscheidet sie sich wesentlich durch ihre grössere Löslichkeit, ihren Mangel an Krystallisationsfähigkeit und den rötheren Farbenton ihrer Färbungen auf animalischer Faser.

Da diese Säure und ihre Salze wegen Mangels an Krystallisationsvermögen nicht in analysirbarer Form erhalten worden sind, so muss ihre Zusammensetzung ebenso wie die der in kaltem Wasser leicht löslichen Sulfosäure des Hauptpatentes (Patentanspruch 4.) einstweilen dahingestellt bleiben.

Die genannten Säuren unterscheiden sich aber wesentlich von einander durch ihr Verhalten gegen Natronlauge. Während nämlich Lösungen der leicht löslichen Säure des Hauptpatentes, im freien Zustande wie in der Form des Natronsalzes, im wesentlichen gleiche Färbungen besitzen, ist die Farbe der alkalischen Lösung der Sulfosäure III erheblich blauer als die der reinen Sulfosäure.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer in Wasser schwer löslichen Sulfosäure (Sulfosäure I) des im Hauptpatent beschriebenen rothen basischen Naphtalinfarbstoffes, darin bestehend, dass man an Stelle des im Patentanspruch 1. des Hauptpatentes genannten Amidonaphtochinonimids dessen Sulfosäure bezw. Dinitro-α-naphtolsulfosäure oder deren Alkalisalze („Naphtolgelb S") mit Anilin und salzsaurem Anilin verschmilzt.
2. Verfahren zur Darstellung einer wasserlöslichen krystallisirenden Sulfosäure (Sulfosäure II) des rothen basischen Farbstoffes (Patentanspruch 1. des Hauptpatentes), darin bestehend, dass man die Sulfosäure I (Patentanspruch 1.) entweder mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt oder mit rauchender Schwefelsäure oder ähnlichen, durch ihren Anhydridgehalt wirkenden Mitteln bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis eine Probe sich in lauwarmem Wasser vollständig löst.
3. Verfahren zur Darstellung einer wasserlöslichen Sulfosäure des rothen basischen Farbstoffes, deren Alkalisalze durch Kochsalz nicht fällbar sind (Sulfosäure III), darin bestehend, dass man entweder die Sulfosäure I (Patentanspruch 1.) oder die Sulfosäure II (Patentanspruch 2.) mit rauchender Schwefelsäure oder ähnlichen, durch ihren Anhydridgehalt wirkenden Mitteln im Wasserbade erhitzt, bis eine Probe des Natronsalzes mit Kochsalz nicht mehr gefällt wird.

No. 55216. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von naphtalinhaltigem wasserlöslichem Indulin.*)

Vom 12. Juni 1890.

Ausgelegt d. 18. August 1890. — Ertheilt d. 17. December 1890.

Für die Herstellung wasserlöslicher Induline sind Diamine mit einer tertiären Amidogruppe noch nicht verwendet worden. Die Verwendung eines solchen Diamins bietet aber bei den von Amidoazokörpern der Naphtalinreihe sich ableitenden Indulinen besondere Vortheile. Bei diesen veranlasst die Einführung von tertiären Amidogruppen die Entstehung blauerer Producte von vollkommenerer Löslichkeit, als solche nach P. R. 45803 aus Amidoazokörpern der Naphtalinreihe mit Paraphenylendiamin erhalten werden.

Als Ausgangsmaterial dient das Dimethylamidoazobenzolazo-α-naphtylamin, welches man als Base oder Chlorhydrat mit Dimethyl-p-phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure verschmilzt. Bei Anwendung des Chlorhydrats des Amidokörpers werden röthere Töne, blauere bei Anwendung der Base desselben erhalten. Grössere Mengen des Dimethyl-p-phenylendiamins veranlassen gleichfalls die Entstehung blauerer Producte. Die Farbstoffe lassen sich sowohl auf ungebeizter wie auf präparirter Baumwolle fixiren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung naphtalinhaltiger Induline durch Verschmelzen von Dimethylamidoazobenzol-azo-α-naphtylamin oder dessen Chlorhydrat mit Dimethyl-p-phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure bei 150—170° C.

No. 45803. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf α-Amidonaphtalinazobenzol, α-Amidonaphtalinazotoluol und α-Amidoazonaphtalin.

Zweiter Zusatz zu No. 36899 vom 11. März 1886.

Vom 23. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 2. August 1888. — Ertheilt d. 7. November 1888.

Schmilzt man gleiche Theile p-Phenylendiamin und α-Amidonaphtalinazobenzol, -toluol oder α-Amidoazonaphtalin unter Zusatz von etwas Benzoësäure zusammen, so findet bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 185° unter heftigem Aufschäumen und Entweichen von Anilin, Toluidin oder Naphtylamin und Ammoniak die Bildung violett färbender Körper statt, deren salzsaure Salze in Wasser leicht löslich sind.

Der Verlauf der Reaction ist im Wesentlichen derselbe wie bei Einwirkung der Diamine des Benzols auf Amidoazoverbindungen desselben (vergl. Patentschrift No. 36899). Der Farbstoff, welcher durch Einwirkung des p-Phenylendiamins auf α-Amidoazonaphtalin entsteht, färbt blaustichig, die aus α-Amidonaphtalinazobenzol bezw. -toluol zu erhaltenden färben rothstichig violett.

Die Darstellungsweise aller drei Farbstoffe ist die gleiche. 50 kg α-Amidoazonaphtalin werden mit 50 kg p-Phenylendiamin und 5 kg Benzoësäure in einem gusseisernen Schmelzkessel zusammengeschmolzen und sehr stark umgerührt. Bei ca. 150° beginnt Ammoniak zu entweichen und die Masse zu steigen; man steigert die Temperatur auf 185°, hält 2—3 Stunden lang darauf und schöpft die Schmelze nachher aus.

Zur Entfernung des Naphtylamins kocht man die Schmelze entweder unter oftmaliger Erneuerung des Wassers aus, oder man löst

*) Im Auszuge mitgetheilt.

sie direct im gleichen Gewicht Salzsäure, filtrirt, setzt zur heissen Lösung das zur Ausfällung des Farbstoffes nöthige Quantum Kochsalz und trennt den Farbstoff mittelst einer Filterpresse von der Flüssigkeit.

Der auf diese Art erhaltene indulinartige Körper löst sich in Wasser leicht auf und färbt tannirte Baumwolle kräftig violett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinähnlicher Farbstoffe durch Schmelzen von α-Amidonaphtalinazobenzol, α-Amidonaphtalinazotoluol oder α-Amidoazonaphtalin an Stelle der im Anspruch 1. des Hauptpatentes genannten Amidoazoverbindungen der Benzolreihe mit p-Phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure und mehrstündigem Erhitzen der Schmelze auf 180—190°.

Fr. P. 191151.

No. 50822. Kl. 22. KALLE & Co. in BIEBRICH a. Rh.

Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe, genannt Rosinduline.

Vom 14. September 1888 ab.

Ausgelegt d. 28. Februar 1889. — Ertheilt d. 8. Januar 1890.

Durch Erhitzen des nach dem Patent No. 40379 dargestellten Nitrosoäthyl-α-naphtylamins mit Anilin und salzsaurem Anilin haben O. Fischer und C. Hepp das einfachste Rosindulin $C_{28}H_{19}N_3$ erhalten (Berl. Ber. XXI. 2621).

Derselbe Körper wird gewonnen, wenn man den Nitrosoderivaten der monoalkylirten Naphtylamine diejenigen der dialkylirten, z. B. das Nitrosodimethyl- oder -diäthyl-α-naphtylamin, substituirt. Zur Condensation der Nitrosoderivate mit Anilin wird am zweckmässigsten salzsaures Anilin angewendet; man kann indessen andere Anilinsalze, sowie die bekannten Condensationsmittel (Chlorcalcium, Chlorzink u. s. w.) mit demselben Erfolg benutzen, das Rosindulin entsteht auch durch Erhitzen der Nitrosoderivate mit Anilinsalzen in Eisessiglösung.

Ersetzt man das Anilin durch p-Toluidin, so wird ein Rosindulin $C_{34}H_{25}N_3$ gewonnen, das bei ca. 260° schmilzt und etwas blaustichiger ist als $C_{28}H_{19}N_3$, sonst aber dem niedrigeren Homologen in den Eigenschaften vollständig entspricht.

Die Farbstoffbasen sind in Wasser unlöslich, ihre Salze dagegen lösen sich und färben gebeizte Baumwolle bordeauxroth. Charakteristisch für die Rosinduline ist ihre Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön moosgrüner Farbe zu lösen. Beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur entstehen dann die Sulfosäuren.

Beispiel I. 10 kg Nitrosodimethyl-α-naphtylamin werden in kleinen Theilen in eine auf 70—80° erwärmte Lösung von 10 kg salzsaurem Anilin in 30 kg Anilin eingetragen. Nach 5—6 stündigem Erhitzen ist der Process beendet. Die tief roth gefärbte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, das zurückbleibende salzsaure Salz in verdünntem Alkohol gelöst und die filtrirte Lauge mit Ammoniak versetzt. Die Base scheidet sich als rother flockiger Niederschlag vollständig aus.

Beispiel II. 10 kg Nitrosodiäthyl-α-naphtylamin werden allmählich einer auf 70—80° erhitzten Lösung von 10 kg salzsaurem p-Toluidin in 30 kg p-Toluidin zugesetzt. Die Masse färbt sich bald roth, und nach ungefähr 6 Stunden ist die Reaction beendet. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht wie im Beispiel I.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe, genannt Rosinduline, durch Erhitzen der Nitrosoderivate des Dimethyl- und Diäthyl-α-naphtylamins mit Anilin bezw. p-Toluidin.

PATENTANMELDUNG K. 7264. Kl. 22. KALLE & Co. in BIEBRICH a. Rh.

Verfahren zur Darstellung von Rosindulinen und von Sulfosäuren derselben.

Vom 12. September 1889. — Ausgelegt d. 19. Juni 1890.

Das Verfahren ermöglicht die Darstellung von Rosindulinen von gelbrother bis rothvioletter Nüance.

Durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin in alkoholischer Lösung wurde das der Formel $C_{22}H_{15}N_3$ entsprechende erste Glied der Reihe erhalten. Substituirte Rosinduline wurden gewonnen, indem das Benzolazo-α-naphtylamin durch am Stickstoff substituirte Benzolazo-α-naphtylamine ersetzt wurde. Neu und technisch werthvoll sind die in solcher Weise aus Benzolazotolyl-α- und di-α-naphtylamin erhaltenen Tolyl- und Naphtylrosinduline, welche ebenfalls, wenn auch nur in geringerer Ausbeute, bei Weglassung des Alkohols beim Schmelzen von Nitrosotolyl-α- resp. Nitrosodi-α-naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin entstehen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des Rosindulins $C_{22}H_{15}N_3$ durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin in alkoholischer Lösung.
2. Verfahren zur Darstellung der Rosinduline $C_{29}H_{21}N_3$ und $C_{32}H_{21}N_3$ durch Erhitzen von Benzolazo-o- und -p-tolyl- resp. -di-α-naphtylamin mit Anilin in alkoholischer Lösung oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln.
3. Verfahren zur Ueberführung der nach P. A. 1. und 2. dargestellten Rosinduline in die entsprechenden Sulfosäuren.

No. 55227. Kl. 22. KALLE & Co. in BIEBRICH a. Rh.

Verfahren zur Darstellung von Rosindonsulfosäuren.*)

Vom 20. Mai 1890 ab.

Ausgelegt d. 25. August 1890. — Ertheilt d. 17. December 1890.

1 Theil Rosindon $C_{22}H_{14}N_2O$ oder $C_{23}H_{16}N_2O$ wird mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge klar löst und die gebildete Sulfosäure durch Eingiessen in Wasser und Stehenlassen während einiger Zeit abgeschieden wird. Die Alkali- und Ammoniaksalze krystallisiren in goldglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich sind. Die Farbstoffe färben Wolle ungefähr in der Nüance von Ponceau 2 R und zeigen auf Seide lebhafte Fluorescenz. Das Rosindon wird unter den angegebenen Verhältnissen schon bei 100° sulfirt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Rosindonsulfosäuren durch Behandeln des Rosindons $C_{22}H_{14}N_2O$, sowie der Rosindone $C_{23}H_{16}N_2O$ aus Iso- und p-tolylrosindulin und $C_{26}H_{16}N_2O$ aus Iso-α-naphtylrosindulin mit rauchender Schwefelsäure.

*) Im Auszuge mitgetheilt.

No. 50467. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung blauschwarzer indulinartiger Farbstoffe aus Safraninen.

Erloschen August 1890.

Vom 13. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 2. September 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Die im Handel unter dem Namen Safranine bekannten rothen Farbstoffe werden in tief blauschwarze Producte, welche die charakteristische Eigenschaft besitzen, sowohl tannirte, wie auch ungebeizte Baumwolle intensiv anzufärben, übergeführt, wenn man sie mit p-Phenylendiamin zusammenschmilzt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist folgendes:

Man schmilzt etwa 2 Theile Safranin mit 1 Theil p-Phenylendiamin zusammen und erhitzt auf 170—190°, bis sich die Schmelze in verdünnter Salzsäure mit tief blauschwarzer Farbe löst.

Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat der Farbstoff ausgesalzen.

Man erhält nach diesem Verfahren, bei welchem Aenderungen der Mengenverhältnisse, der Temperatur und der Einwirkungsdauer nur geringe Nüancenunterschiede in den Producten hervorrufen mit den im Handel bekannten Pheno- und Tolusafraninen, wie solche durch Oxydation von 1 Molecül Phenylendiamin bezw. Toluylendiamin mit 2 Molecülen Anilin bezw. Toluidin entstehen, tief blauschwarze Farbstoffe, welche tannirte und ungebeizte Baumwolle tief blauschwarz anfärben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauschwarzer indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man die im Handel unter dem Namen Pheno- und Tolusafranine bekannten rothen Farbstoffe auf p-Phenylendiamin bei 150 bis 200° einwirken lässt.

Die Farbstoffe, welche die beachtenswerthe Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle anzufärben, werden des hohen Safraninpreises wegen nicht dargestellt.

No. 47848. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung indulinartiger Farbstoffe.

Vom 11. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 14. Februar 1889. — Ertheilt d. 29. Mai 1889.

Einwirkungsproducte von alkylirten aromatischen Aminen auf Amidoazokörper, welche denjenigen aus primären Aminen und Amidoazobenzol, den sogenannten Indulinen, entsprechen, sind bis jetzt nicht bekannt.

Es hat sich gezeigt, dass auch mono- und dialkylirte aromatische Amine auf Amidoazokörper bei erhöhter Temperatur einwirken unter Bildung von Farbstoffen, welche sich vor den Indulinen durch ihre Löslichkeit in Wasser auszeichnen.

Zu diesem Zwecke verwendet man die Salze des Amidoazobenzols, namentlich das salzsaure, und Dimethylanilin, Monomethylanilin, Diäthylanilin, Monoäthylanilin, sowie die salzsauren Salze dieser Basen. In dem einen Falle, bei Anwendung der Basen, werden blaustichige bis rothstichige, im anderen, d. h. bei den salzsauren Salzen vorgenannter Basen, mehr bläulich-graue Töne erhalten.

Die Farbstoffbildung findet statt zwischen Wasserbadtemperatur und Siedetemperatur der betreffenden Oele, also ungefähr bei 95—190°; sie vollzieht sich auch in Gegenwart sogenannter condensirender Mittel, wie Chlorzink, ohne dass indessen diesen letzteren ein fördernder Einfluss zuzuschreiben wäre. Für einen guten Verlauf der Reaction ist am geeignetsten eine Temperatur von 150° im Innern der Schmelze.

Beispiel 1.

15 kg salzsaures Amidoazobenzol und 20 kg Dimethylanilin werden in einem emaillirten Kessel unter Umrühren langsam auf 150° erhitzt. Schon bei ca. 110° beginnt sich eine schwache Reaction einzustellen, die bis 130° an Heftigkeit zunimmt, und es muss deshalb, namentlich in dieser Höhe, mit dem Erhitzen sehr vorsichtig vorgegangen, eventuell gekühlt werden, wenn schliesslich die Grenze von 150° nicht überschritten werden soll. Die anfangs gelbliche Schmelze nimmt mit steigender Temperatur eine dunkelgrüne, am Ende blauviolette Färbung an. Sobald bei 150° keine Reaction mehr zu beobachten ist, oder die Temperatur von selbst nicht mehr steigt, wird der Kessel entleert, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) angerührt, bis alles überschüssige Dimethylanilin gelöst ist, mit etwas Chlorzink und Salzlösung versetzt, um allen etwa mit in Lösung gegangenen Farbstoff abzuscheiden, und das Ganze nach mehrstündigem Stehen filtrirt.

Das Filtrat wird zur Rückgewinnung des Dimethylanilins alkalisch abgetrieben, der Filterrückstand in heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, filtrirt und aus dem Filtrat der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Der abgeschiedene Farbstoff verliert beim Trocknen theilweise seine Löslichkeit in Wasser und wird deshalb vortheilhafter in Teigform verwendet; er färbt Baumwolle blauviolett.

Auf ähnliche Weise verfährt man bei der Darstellung der Farbstoffe aus Monomethylanilin, Diäthylanilin, Monoäthylanilin.

Beispiel 2.

Werden 15 kg salzsaures Amidoazobenzol mit 26 kg salzsaurem Dimethylanilin (d. h. 1 Molecül Salzsäure auf 20 kg Dimethylanilin) erhitzt, so ist es bei aller Vorsicht kaum möglich, die Temperatur der Schmelze auf 150—160° zu halten; dieselbe geht vielmehr in Folge einer heftigen Reaction rasch auf 180° und darüber, und die so erhaltenen Farben besitzen weniger werthvolle Töne. Es ist daher rathsam, zur Verdünnung der Schmelze etwas freies Dimethylanilin beizugeben. Vortheilhaft werden zusammen erhitzt: 15 kg salzsaures Amidoazobenzol, 17 kg salzsaures Dimethylanilin, 23 kg Dimethylanilin, und so verfahren, wie bei dem Beispiel 1. beschrieben ist. Man erhält auf diese Weise ein grünliches Grau.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man ein Salz des Amidoazobenzols, namentlich das salzsaure, auf Dimethylanilin, Monomethylanilin, Diäthylanilin, Monoäthylanilin einwirken lässt.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man ein Salz des Amidoazobenzols, namentlich das salzsaure, auf salzsaures Dimethylanilin oder eine Mischung von salzsaurem Dimethylanilin mit freiem Dimethylanilin einwirken lässt.

Fr. P. 194062. E. P. 1888 No. 16393.

No. 55229. Kl. 22. FARBWERKE GRIESHEIM a. M. Wm. NOETZEL & Co. in GRIESHEIM a. M.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blaugrauer Farbstoffe.*)

Vom 25. Juni 1890.

Ausgelegt d. 25. August 1890. — Ertheilt d. 17. December 1890.

20 Theile Azophenin werden mit 10 Theilen Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf 100 bis 110° C. ungefähr 3 Stunden lang unter Zusatz von 25 Theilen Eisessig erhitzt. Nach vollendeter Reaction wird der Eisessig abdestillirt, hierauf die Schmelze mit heissem Wasser aufgenommen, das Filtrat mit Kochsalz ausgefällt und der Farbstoff durch Umlösen gereinigt. An Stelle des Azophenins kann auch Azoparatolin oder technisches

*) Im Auszuge mitgetheilt.

Indulin, an Stelle des Nitrosodimethylanilins auch Nitrosodiäthylanilin genommen werden.

Die erhaltenen Farbstoffe sind schwarzbraun und lösen sich in heissem Wasser und Alkohol mit röthlich blauer Farbe und sind unlöslich in Aether; in Salzsäure und Schwefelsäure lösen sie sich ebenfalls mit röthlich blauer Farbe auf. Sie färben mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizte Baumwolle sowie Wolle und Seide in neutralem Bade graublau.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blaugrauer Farbstoffe durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat auf Azophenin oder Azoparatolin.

PATENTANMELDUNG D. 4309. Kl. 22. L. DURAND HUGUÉNIN & Co. in BASEL.

Verfahren zur Darstellung indulinartiger Farbstoffe aus Benzidin.

Vom 4. Juni 1890. — Ausgelegt d. 4. September 1890.

Beim Erhitzen von Benzidindisazoanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin bildet sich ein neues alkohollösliches Indulin, das von den bis jetzt bekannten Indulinen sich durch seine grüne Nüance unterscheidet. Schwefelsaures Benzidin wird mittelst Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt. Das gebildete Tetrazodiphenylsalz wird mit Anilin gemischt und längere Zeit umgerührt; die erhaltene Diazoamidoverbindung wird mit Anilin und salzsaurem Anilin erst bei 35—40, dann 4—5 Stunden lang bei 180° verschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser und Salzsäure gegossen, das ausgeschiedene Indulin abgepresst etc. Zur Umwandlung in einen wasserlöslichen Farbstoff erhitzt man das Indulin mit Paraphenylendiamin und Benzoësäure 5 Stunden lang auf 180° C. Die Schmelze ist dann in warmer verdünnter Salzsäure löslich. Das Reactionsproduct wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und der Farbstoff durch Kochsalz ausgesalzen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines alkohollöslichen Indulins, darin bestehend, dass man Benzidindisazoanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 180° C. erhitzt.
2. Verfahren zur Umwandlung des nach Patentanspruch 1. hergestellten Indulins in einen wasserlöslichen Farbstoff durch Schmelzen desselben mit Paraphenylendiamin in Gegenwart eines Condensationsmittels wie Benzoësäure.

Fr. P. 205751.

Nitro- und Nitrosoverbindungen.

vergl. B. I. S. 321, 333.

Veränderungen in der Patentliste

D. R. P.	Erloschen:	
40897. S. 337.	Mai 1889.	Dr. H. J. Walder. Verfahren zur Darstellung brauner Farbstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure bezw. Nitriten auf die Monosulfosäuren von Phenolen.

Abgesehen von dem technisch unwichtigen Tetranitrophenolphtalëin vergl. D. R. P. 52211 S. 89, sind in den letzten Jahren keine neuen Nitroverbindungen für Färbereizwecke vorgeschlagen.

Die beiden nachstehenden Patente zur Darstellung von Pikrinsäure wurden hervorgerufen durch den seit Einführung neuer Sprengmittel enorm gesteigerten Consum an dieser Verbindung, welcher es wünschenswerth erscheinen liess, die Ausbeute zu erhöhen oder ein weniger reines Phenol als bisher verarbeiten zu können. Dieses Ziel ist jedoch durch beide Patente nicht erreicht.

Der wichtigste Nitrofarbstoff, gegenwärtig fast der einzige, welcher in der Färberei Anwendung findet, ist noch immer das sogenannte Naphtolgelb S, dessen Constitution kürzlich völlig aufgeklärt wurde. Es besitzt die Stellung $OH : NO_2 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 7$.

Das Patent, welches die Gewinnung desselben schützt, D. R. P. 10785. B. I. S. 327, resp. die zugehörigen auswärtigen, waren Gegenstand verschiedener Processe, von denen der in Deutschland schwebende vor Kurzem (28. Juni 1890) durch eine für den juristischen Werth chemischer Patente wichtige Entscheidung erledigt wurde, deren Hauptgesichtspunkte hier kurz zusammengefasst seien.

Gegen das Patent war von der Firma A. Leonhardt & Co. die Nichtigkeitsklage erhoben, welche hauptsächlich nach drei Richtungen hin motivirt wurde: Die Gewinnung von Naphtolgelb S könne nicht als eine Erfindung betrachtet werden, sondern nur als eine Entdeckung, weil dasselbe sich bereits bei der Darstellung von Binitronaphtol in den Mutterlaugen vorgefunden hätte; Naphtolsulfosäuren, welche beim Nitriren Naphtolgelb S liefern, seien bereits vor D. R. P. 10785 dargestellt; endlich fehle es namentlich in der Formulirung der Patentansprüche an einer Präcisirung des Verfahrens.

Die beiden ersten Einwände wurden vom Reichsgericht mit einer ausführlichen Definition der heiklen Begriffe Erfindung und Entdeckung, welche jedoch für den vor-

liegenden Fall als kaum anfechtbar betrachtet werden muss, als hinfällig zurückgewiesen. Eine grössere Berechtigung musste dagegen dem dritten Einwand zuerkannt werden. Die Patentansprüche des D. R. P. 10785 lauten:

1. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des α-Naphtols, insbesondere α-Naphtoltrisulfosäure, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure kein Binitronaphtol, sondern dessen Sulfosäuren entstehen lassen.
2. Verfahren zur Darstellung der Nitrosulfosäuren des α-Naphtols und insbesondere der Binitronaphtolsulfosäuren, durch Nitriren der vorerwähnten Naphtolsulfosäuren.

Das Urtheil des Reichsgerichts hebt mit Recht hervor, dass diese Ansprüche für sich gelesen in ihrer unbestimmten Allgemeinheit kaum aufrecht erhalten werden können. Es versucht deshalb aus der Fassung der Patentschrift selbst den Zweck des ganzen Patents schärfer zu präcisiren und festzustellen, auf welchem Wege dieser Zweck erreicht wird und wo die Grenzen des beschriebenen Verfahrens liegen.

Ziel des patentirten Verfahrens ist zweifellos die Gewinnung von nitrirten α-Napthol-sulfosäuren, insbesondere von Binitronaphtolsulfosäure; die Darstellung der hierzu brauchbaren α-Naphtolsulfosäuren, insbesondere der α-Naphtoltrisulfosäure bildet nur das Mittel zur Erreichung dieses Ziels. Die beiden Patentansprüche dürfen daher nicht als unabhängig von einander, sondern als zusammengehörig, als ein combinirtes Verfahren schützend aufgefasst werden. Der Weg, welcher zur Ausführung dieses Verfahrens führt, ist in der Patentschrift bezeichnet durch die Angabe der Nitrirungsprobe. In einer Sulfirungsmischung von Schwefelsäure und α-Naphtol sind die zur Darstellung von Naphtolgelb S geeigneten Sulfosäuren vorhanden, wenn eine Probe mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure behandelt kein Dinitronaphtol mehr ausscheidet, sondern auf Zusatz von Kali ein schwer lösliches Kalisalz liefert. Diese Probe, welche den Sachverständigen in den Stand setzt, das Patent mit Erfolg und ohne neue Erfindungen zu machen, nachzuarbeiten, bedingt die Bestimmtheit der Patentangaben. Das Reichsgericht sah sich aus diesen Erwägungen veranlasst, unter gleichzeitiger Abweisung der Nichtigkeitsklage, die Patentansprüche des D. R. P. 10785 in folgender Weise zu formuliren.

Patent-Anspruch:

Das Verfahren zur Darstellung von in Wasser löslichen gelbfärbenden Nitrosulfosäuren des α-Naphtols, insbesondere von Binitronaphtolsulfosäuren, welches in den zwei Abschnitten verläuft:

a) Sulfosäuren des α-Naphtols insbesondere die Naphtoltrisulfosäure, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure kein Binitronaphtol, sondern dessen Sulfosäuren entstehen lassen, zu dem Zweck, um jene gelbfärbenden Nitrosulfosäuren zu gewinnen, und auf dem in der Patentschrift unter I. beschriebenem Wege oder unter Anwendung der in der Patentschrift bezeichneten Nitrirungsprobe oder auf einem durch Anwendung dieser Nitrirungsprobe gewonnenen Wege darzustellen,
b) die auf einem unter a) bezeichneten Wege gewonnenen Sulfosäuren des α-Naphtols, so wie unter II. der Patentschrift beschrieben, zu nitriren und so die oben bezeichneten Nitrosulfosäuren darzustellen.

Schwieriger zu entscheiden ist die Frage, ob eine Verletzung bereits vorliegt, wenn Naphtolgelb S nach einem Verfahren dargestellt wird, von dem sich nur ein Theil, etwa die Nitrirung der geeigneten α-Naphtolsulfosäuren, mit dem des D. R. P. 10785 deckt. Dass derartige Sulfosäuren resp. ein Sulfirungsverfahren existirt, welches nicht durch das Patent geschützt wird, ist wohl nicht zu bezweifeln. Doch dürfte eine blosse Verschlechterung des Gesammtverfahrens des D. R. P. 10785 nicht als neues Verfahren zu bezeichnen sein. Anders liegt indessen die Sache, wenn ein Gesammtverfahren zur Anwendung gebracht wird, welches sich weder mit Abschnitt 1. noch mit Abschnitt 2. des patentirten Verfahrens völlig deckt. Der nun folgende Passus in der Entscheidung des Reichsgerichts, welcher eigentlich das Urtheil eines Patentverletzungsprocesses anticipirt und mit der Nichtigkeitsklage nichts zu thun hat, sei seiner praktischen Bedeutung wegen wörtlich wiedergegeben:

„Wenn nach der Patentanmeldung der Beklagten (Badische Anilin- und Sodafabrik) ein Verfahren gefunden wäre eine Disulfosäure zur Darstellung zu bringen, ohne dass im Sinne des Abschnitts I des Verfahrens eine Steigerung der Einwirkung der Schwefelsäure angewendet wurde, wenn vielmehr diese Steigerung durch Einwirkung eines dritten Stoffes erzielt wurde, etwa durch salpetrige Säure oder ein anderes Mittel, dessen Aequivalenz in der Wirkung von der Beklagteu nicht erkannt war, und dann die so gewonnenen Sulfosäuren nitrirt wurden, so lässt sich mit Grund bezweifeln, dass ein solches Verfahren unter das

Patent des Beklagten fällt. Nitrosiren ist auch nach dem chemischen Sprachgebrauch zur Zeit der Patentanmeldung der Beklagten etwas anderes als Nitriren und wieder etwas anderes als Sulfiren."

Den Commentar zu dieser Erklärung liefert eine Mittheilung von F. Bender, Ber. XXII S. 998. Derselbe fand, dass eine (verhältnissmässig) glatte Nitrirung von α-Naphtolsulfosäuren nur erfolgt, wenn die substituirenden Nitrogruppen an Stelle von schon vorhandenen Sulfogruppen oder Nitrosogruppen treten. Sulfirt man nun α-Naphtol (im Wesentlichen nach den Angaben von Schaeffer) mit wenig concentrirter Schwefelsäure einige Stunden bei 100°, so bildet sich vorzugsweise eine Disulfosäure, welche (im Gegensatz zu der anfänglich gebildeten Dinitronaphtol liefernden Disulfosäure 1.2.4) sich in eine Nitrosoverbindung und aus dieser glatt in Naphtolgelb S umwandeln lässt.

Die schon früher gemachte und technisch verwerthete Beobachtung, dass Orthonitrosophenole der Benzol- und Naphtalinreihe auf Eisen- und Chrombeizen echte grüne bis braunschwarze Färbungen hervorrufen (vergl. Dinitrosoresorcin und Naphtolgrün B. I, S. 334, 335), hat durch die Entdeckung einiger neuen Repräsentanten dieser Gruppe weitere Bestätigung erfahren. Für Färbereizwecke vorgeschlagen wurden namentlich verschiedene Nitrosodioxynaphtaline, welche jedoch vorläufig noch keine weitergehende Verwendung gefunden zu haben scheinen.

Die Anordnung nachstehender Patente ist folgende:

D. R. P. 51321. E. de Lom de Berg.
51603. A. Archer & E. Eisenmann. } Darstellung von Pikrinsäure.

48491. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Nitrososalicylsäure.

51478., 53203., 55126., 53915. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Nitroso 2.6 und 1.8 Dioxynaphtalin.

55204. A. Leonhardt & Co. Darstellung von Nitroso- 2.7 - Dioxynaphtalin.

54615. H. D. Kendall. Darstellung eines braunen Farbstoffes aus Dinitrosoresorcin.

No. 51321. Kl. 22. Dr. ALTO ARCHE in WIEN und ERNST EISENMANN in BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure.

Vom 8. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 28. October 1889. — Ertheilt d. 12. Februar 1890.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure unter Vermeidung der Anwendung von concentrirter Salpetersäure.

Pikrinsäure wurde bis jetzt dargestellt, indem man reine Carbolsäure unter Zuhülfenahme lange andauernder höherer Temperatur der Einwirkung von hochconcentrirter Salpetersäure aussetzte.

Dieses Verfahren leidet nun an mannigfachen Uebelständen. Die starke Salpetersäure wirkt bei der hohen Temperatur nicht nur nitrirend, sondern auch oxydirend auf Phenol, so dass die Ausbeute an Pikrinsäure nie mehr als 120—130 % betrug; ausserdem wirkten die nitrosen Gase bezw. Dämpfe gesundheitsschädlich und stark belästigend.

Diesen Uebelständen abzuhelfen, ist nun der Zweck der vorliegenden Erfindung, nach welcher die Anwendung freier Salpetersäure dadurch vermieden werden soll, dass man das Phenol erst in Phenoltrisulfonsäure umwandelt und diese dann mit Hülfe von Natriumnitrat in Pikrinsäure und Natriumbisulfat umsetzt.

Die Phenoltrisulfosäure stellt man vortheilhaft dar, indem man Carbolsäure mit zweckmässig über die theoretische Menge Pyroschwefelsäure in geschlossenen bleiernen oder nur mit Blei ausgekleideten Gefässen auf etwa 100—110° C. erhitzt.

Diese Phenoltrisulfosäure wird alsdann mit der entsprechenden, aus den nachfolgenden Reactionsgleichungen zu berechnenden Menge Natronsalpeter versetzt, wonach bei höchstens 100° C. die Umsetzung der Sulfosäure in Pikrinsäure unter Natriumbisulfatbildung glatt von Statten geht. Aus nachstehenden die beiden Processe veranschaulichenden Gleichungen kann man unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades der anzuwendenden Materialien die Mengen des in Benutzung zu nehmenden Phenols (Carbolsäure) und Natronsalpeters berechnen:

$$C_6H_5OH + 3H_2SO_4 = C_6H_2(SO_3H)_3OH + 3H_2O$$

$$C_6H_2(SO_3H)_3OH + 3NaNO_3 = C_6H_2(NO_2)_3OH + 3NaHSO_4.$$

Zur Umwandlung der Phenoltrisulfosäure in Pikrinsäure bedarf es also lediglich des Zusatzes von Salpeter ohne Anwendung von Schwefelsäure und wird auf solche Weise die Bildung und das Vorhandensein freier Salpetersäure ausgeschlossen und somit deren oxydirende Wirkung vermieden. Ausserdem erzielt man eine bedeutend höhere Ausbeute an Pikrinsäure als nach dem bekannten Salpetersäureverfahren; man gewinnt nämlich ungefähr 180 % rohe Pikrinsäure, welche bei richtig geleiteter Reinigung eine etwa 150—155 % betragende Menge reiner Pikrinsäure ergiebt.

Patent-Anspruch:

Herstellung von Pikrinsäure aus Carbolsäure durch Ueberführung der letzteren, zweckmässig mittelst Pyroschwefelsäure in Phenoltrisulfosäure und Umsetzung dieser mit Natronsalpeter in Pikrinsäure, so dass jeder weitere Zusatz von Schwefelsäure unnöthig wird.

Fr. P. 198147.

Dass den Erfindern die schon seit geraumer Zeit in der Technik übliche Methode zur Gewinnung von Pikrinsäure fremd ist, geht daraus hervor, dass sie ein Verfahren, welches für 100 Theile Phenol nur 155 Theile Pikrinsäure liefert, für neu halten resp. es offenbar als bedeutenden Fortschritt erachten.

No. 51603. Kl. 22. EMILE DE LOM DE BERG in BRÜSSEL.

Verfahren zur Darstellung von Pikrinsäure aus rohen Phenolen.

Vom 9. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 18. November 1889. — Ertheilt d. 5. März 1890.

Bisher war es nicht möglich, aus rohen Phenolen eine reine Pikrinsäure zu gewinnen; man bedurfte dazu reiner Ausgangsmaterialien. In Folge dessen konnte man bisher die Pikrinsäure nur zu einem verhältnissmässig hohen Preis liefern.

Anstatt reines und krystallisirtes Phenol anzuwenden, gebraucht der Erfinder rohe Phenole, welche nur einen gewissen Gehalt an krystallisirbarem Phenol besitzen. Bei den bisher angestellten Versuchen, unreine Phenole zu nitriren, erhielt man ein Gemisch von Nitrophenol, Nitrokresol und Kohlenwasserstoff. Die Trennung der einzelnen Substanzen von einander ist theuer, schwierig und fast immer unsicher.

Das neue Verfahren nun beruht auf folgenden Beobachtungen:

1. Die Nitrirung des Phenols lässt sich viel leichter ausführen unter Anwendung des sulfurirten Productes als unter Anwendung des Productes an sich.

2. Die Sulfosäure des krystallisirbaren Phenols bildet sich viel leichter als die Sulfosäuren des Kresols und der anderen im rohen Phenol enthaltenen Producte.

3. Indem man die Nitrirung ausführt, entweder mit einer zu diesem Zweck unzureichenden Menge Säure, oder indem man die Temperatur regulirt, kann man die verunreinigenden Producte zuerst nitriren, während sich die Phenole erst später umwandeln; die NO_2-Gruppe lagert sich mit Vorliebe an die nicht krystallisirbaren Theile an.

Unter Zugrundelegung dieser Beobachtungen ist es dem Erfinder gelungen, Pikrinsäure aus rohem Phenol nach zwei verschiedenen Methoden darzustellen.

I. Methode.

Das rohe Phenol wird zu einer dem Gehalt desselben an krystallisirbarem Phenol entsprechenden Menge Schwefelsäure zugefügt, das Gemisch in öligem Zustand in Wasser gegossen, in welchem die Phenolsulfosäure sich löst, während die andern Producte sich in Gestalt eines Oeles abscheiden. Man entfernt diese letzteren durch Decantation.

Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit einer zur Umwandlung der Sulfosäure in Trinitrophenole — Pikrinsäure etc. — nöthigen Menge Salpetersäure (oder salpetersaurem Salz und Schwefelsäure) behandelt. Während dieser Behandlung wird diejenige Menge Kresol, welche etwa durch die Decantation nicht entfernt worden sein sollte, fast gar nicht von der Salpetersäure angegriffen.

Nachdem die Einwirkung beendigt ist, wird das Ganze bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, dann fügt man noch etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu zur Bildung von Kresolsulfosäure, für den Fall, dass noch etwas Kresol zurückgeblieben sein sollte. Hierauf giesst man das Ganze in Wasser und trennt so die in Wasser wenig lösliche Pikrinsäure von der leicht löslichen Kresolsulfosäure, welche in Lösung verbleibt.

Die so erhaltene Pikrinsäure wird nochmals in Wasser gelöst und umkrystallisirt.

Beispiel: Zu 100 kg rohem Theeröl, welches 60 % krystallisirtes Phenol enthält, fügt man 65 kg Schwefelsäure von 66° B. zu, unter Vermeidung einer Temperatursteigerung. Hierauf lässt man abkühlen, bis die Temperatur 30° C. nicht mehr übersteigt; auf diese Weise wird nur das Phenol sulfurirt. Nach Verlauf von 3 Stunden setzt man 50 l Wasser unter gelindem Umrühren zu und lässt das Product einige Stunden ruhig stehen. Alle unreinen Substanzen steigen mit dem Kresol an die Oberfläche, während man die wasserhaltige Phenolsulfosäure, welche viel schwerer ist, darunter abfliessen lässt und auf eine der beschriebenen Methoden nitrirt.

II. Methode.

Man behandelt das rohe Phenol mit einem grossen Ueberschuss an Schwefelsäure, um die Sulfosäuren zu erhalten, welche in Wasser gelöst und mit einem der beiden unter der Beobachtung 3 oben angeführten Mittel behandelt werden. In der nach der ersten

Phase der Nitrirung wieder erkalteten Lösung hat sich eine aus Nitrokresol bestehende Schicht gebildet. Man trennt dieselbe durch Decantation und kann daraus, indem man sie für sich nitrirt, weiterhin Trinitrokresol gewinnen.

Hierauf behandelt man die Flüssigkeit mit der übrig gebliebenen Salpetersäure, (oder salpetersaurem Salz und Schwefelsäure) als wenn man eine Lösung von reinem Phenol angewendet hätte, und erhält dann als Endproduct reine Pikrinsäure, frei von jeder fremden Substanz.

Beispiel: 100 kg rohes Theeröl mit etwa 60 % krystallisirtem Phenol werden mit ungefähr der vierfachen Gewichtsmenge eines Gemisches von rauchender und englischer Schwefelsäure 2—3 Stunden lang auf ungefähr 50—60° C. erwärmt. Hierauf lässt man das Reactionsproduct wieder auf die gewöhnliche Temperatur abkühlen und verdünnt dasselbe mit etwa 50 l Wasser, worin sich die erhaltenen Sulfosäuren lösen, während nach mehrstündigem Stehen die Unreinigkeiten und nicht sulfurirten Phenolreste an die Oberfläche steigen. Man decantirt hierauf die Lösung der Phenol- und Kresolsulfosäuren möglichst sorgfältig ab, dampft dieselbe bis zur Syrupconsistenz ein und nitrirt dieselben, indem man entweder:

1. dem erhaltenen Gemisch zunächst nur einen dem Gehalt des rohen Theeröles an Kresol entsprechenden Theil concentrirter Salpetersäure zur vorhergehenden Nitrirung des Kresols, sowie der übrigen noch vorhandenen Unreinigkeiten des Theeröles unter mässigem Erwärmen hinzufügt und dann nach dem Wiedererkalten die ölige Schicht von Nitrokresol u. s. w. durch Decantation entfernt, worauf zu der noch vorhandenen Phenolsulfosäurelösung der übrige Theil der berechneten Salpetersäuremenge hinzugebracht wird, wodurch Pikrinsäure gebildet wird, welche sich aus der Lösung krystallinisch ausscheidet, oder aber man verfährt

2. so, dass man das, wie oben beschrieben, erhaltene Gemisch der Sulfosäuren in Syrupsconsistenz direct mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure behandelt und nach beendeter Reaction den aus einer Mischung von Trinitrokresol und Trinitrophenol bestehenden Kuchen aus der Lösung entfernt und ihn dann in mit 12 % Schwefelsäure versetztem Wasser einer Temperatur von 90—100° C. aussetzt. Die Pikrinsäure bleibt dabei fest selbst beim Erhitzen über die angegebene Temperatur hinaus. Das Trinitrokresol dagegen geht schon bei 75° in einen ölartigen Zustand über und kann so von der festen Prikrinsäure leicht getrennt werden.

Durch den Zusatz der Schwefelsäure wird die Löslichkeit der nitrirten Phenole in Wasser wesentlich vermindert, und ist es aus diesem Grunde rathsam, sich immer des schon gesättigten Wassers zu bedienen, um die weitere Löslichkeit der genannten Körper gleich Null zu machen.

Patent-Ansprüche:

Bei dem Verfahren zur Darstellung reiner, von jeder fremden Substanz freien Pikrinsäure:

1. Die Behandlung der rohen Phenole mit Schwefelsäure in zwei von einander getrennten Perioden, indem man das erste Product der Einwirkung der Schwefelsäure durch Lösen in Wasser von den übrigen verunreinigenden Körpern trennt, die in wässeriger Lösung erhaltene Phenolsulfosäure nitrirt, wobei etwa noch vorhandenes Kresol unverändert bleibt, das dann, nach dem Eindampfen der Reactionsflüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz, durch nochmaliges Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in in Wasser leicht lösliche Kresolsulfosäure übergeführt und von der erhaltenen Pikrinsäure durch Eingiessen in Wasser getrennt wird.
2. Die Ausführung der Nitrirung der durch Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäuren der rohen Phenole:
   a) in zwei von einander getrennten Perioden, indem sich bei der Behandlung derselben mit einer zur vollständigen Nitrirung unzureichenden Menge Salpetersäure (oder mit salpetersauren Salzen und Schwefelsäure) zunächst die verunreinigenden Substanzen (Kresol u. s. w.) nitriren lassen, die sich in Gestalt einer öligen Schicht absetzen und durch Decantiren getrennt werden können, worauf dann durch nochmaliges Nitriren die Phenolsulfosäure in Trinitrophenol (Pikrinsäure) umgewandelt wird, oder

b) indem man das Gemisch der Sulfosäuren des Phenols und Kresols sogleich mit der Gesammtmenge der zu ihrer Umwandlung in Trinitrophenol und Trinitrokresol nöthigen Menge concentrirter Salpetersäure versetzt und die dadurch entstandenen Körper unter Zuhülfenahme der Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte von einander trennt.

3. Die Gewinnung von Trinitrokresol als Nebenproduct bei der Darstellung reiner Pikrinsäure mit unreinem Phenol, wie aus 2. ersichtlich.

Fr. P. 202108.

Der Erfinder setzt sich ausserordentlich leicht über die sonst in der Praxis ziemlich allgemein geltende Regel, behufs Gewinnung eines reinen Präparates von vornherein die Anwendung unreiner Rohmaterialien nach Möglichkeit auszuschliessen, hinweg.

Wenn nun auch unter besonderen Voraussetzungen gerade ein Abweichen von diesem Princip zu einem ganz zweckentsprechenden Resultat führen kann, so darf dabei doch nicht übersehen werden, dass ein Mehraufwand an einem Hilfsmaterial, welches theurer ist als der eigentliche Rohstoff, den Werth eines Verfahrens vollständig in Frage stellen kann, wie dies z. B. bei der zweiten Methode zutrifft, bei welcher für die Beseitigung des Kresols in Form werthloser Nitrokresole erhebliche Mengen von kostspieliger Salpetersäure erforderlich sein würden.

Es lässt sich ausserdem mit Sicherheit voraussehen, dass keine der beiden Methoden zu der anderweitig erreichbaren Ausbeute und zu dem heute verlangten Reinheitsgrad führt, falls nach dem Wortlaut der Patentschrift gearbeitet wird.

Aehnlichen Inhalts wie das vorstehende sind die französischen Patente von P. Magnier, 198374 und Guinon, Picard und Jay, 196185. Fr. P. 188232 beschreibt die Trennung der Picrinsäure von etwa gleichzeitig gebildeter Oxalsäure durch Solvent. Naphta (!).

No. 48491. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung grüner Nitrosofarbstoffe.

Vom 13. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 1. April 1889. — Ertheilt d. 10. Juli 1889.

Wird Salicylsäure in ihre Nitrosoverbindung übergeführt und diese der Einwirkung von Eisenchlorid ausgesetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher Wolle luft- und lichtecht grün anfärbt.

Infolge der Beziehungen der Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe besitzt dieser neue Körper auch die Eigenthümlichkeit, Lacke zu bilden, und färbt daher Wolle, welche mit Chrom vorgebeizt ist, walkecht an. Die Schwierigkeit zur Herstellung dieses Farbstoffes besteht vor allem in der Herstellung der Nitrososalicylsäure.

Man verfährt am besten in der Weise, dass man salicylsaures Natron in Wasser löst, die für 1 Molecül berechnete Menge Nitrit hinzufügt und darauf durch Essigsäure die Salpetrigsäure freimacht, ohne die Salicylsäure abzuscheiden. Nach einigem Stehen ist die Bildung der Nitrosoverbindung vollendet. Fügt man nun zu dieser Lösung die für $^1/_2$ Molecül Nitrososalicylsäure berechnete Menge Eisenchlorid hinzu und lässt den sich darauf ausscheidenden rothbraunen Niederschlag 24 Stunden stehen, so bildet sich die Eisenverbindung dieses Nitrosokörpers, welche am besten in Pastenform zur Färbung von Wolle benutzt wird.

10 kg Salicylsäure werden in 500 l Wasser und in der erforderlichen Menge Kali gelöst. Man fügt 5 kg salpetrigsaures Natron hinzu und lässt so lange Essigsäure zutropfen, bis die Lösung stark sauer reagirt. Nach zwölfstündigem Stehen hat sich die Nitrosoverbindung in Form einer gelben Lösung gebildet, zu der nunmehr $7^1/_2$ kg technisches Eisenchlorid hinzugefügt werden. Man lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wodurch sich der anfänglich rothbraune Niederschlag in einen dunkelgrünen umwandelt, der, abfiltrirt, jenen grünen Farbstoff darstellt.

Man kann die Bildung der Eisenverbindung auch dadurch beschleunigen, dass man die Nitrosoverbindung auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch die Ausbeute jedoch bedeutend vermindert wird.

Der so gebildete Farbstoff zeichnet sich vor allen anderen bisher bekannten analogen Producten durch seine grössere Stärke, seine Eigenthümlichkeit, gebeizte Wolle zu färben, und durch die Walkechtheit der mit demselben erzielten Färbungen aus, so dass er als Cöruleïnersatz Verwendung finden kann.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer grün färbenden Eisenverbindung durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Nitrososalicylsäure.

Ob nach dem obigen Verfahren wirklich Nitrososalicylsäure gebildet wird, ist zweifelhaft. Die Verbindung scheint bis jetzt nicht in den Handel gekommen zu sein.

No. 51478. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso- bezw. Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalin.

Vom 1. September 1889 ab.

Ausgelegt d. 28. October 1889. — Ertheilt d. 19. Februar 1890.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure auf 1-8-Dioxynaphtalin entsteht, wie von Erdmann in Liebig's Annalen der Chemie, Band 247, 1888, S. 358, beschrieben worden ist, ein flockiger, gelber Niederschlag, welcher in Natronlauge oder Ammoniak mit intensiver Orangefärbung löslich ist. Es ist dieser Niederschlag offenbar die Nitrosoverbindung des 1-8-Dioxynaphtalins. Wiederholt man diesen Versuch unter Anwendung äquivalenter Mengen, so erhält man, je nachdem man 1 oder 2 Molecüle Natriumnitrit anwendet, das Mono- oder Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalin, und zwar letzteres speciell als eine gelbe Paste, welche in kochendem Wasser löslich ist und beim Erkalten wieder ausfällt und in Natronlauge mit intensiver orangerother Farbe löslich ist.

Wir haben nun gefunden, dass diese Verbindungen die interessante und werthvolle Eigenschaft besitzen, Wolle, welche mit Metallsalzen vorgebeizt ist, tiefdunkelbraun zu färben und mit Metallsalzen auf Baumwolle gedruckt, intensive schwarze Lacke zu bilden.

Sowohl die Färbung auf Wolle wie die gedruckten Farben auf Baumwolle sind echt gegen Luft, Licht und Wäsche.

Unser Verfahren zum Färben und Drucken dieser Nitrosoverbindungen des 1-8-Dioxynaphtalins wird am besten in folgender Weise ausgeführt.

1. Färben auf Wolle.

a) Man stellt Wolle auf schwefelsaure Thonerde von etwa 6° B. (spec. Gew. 1,043), lässt über Nacht stehen, wringt ab und kocht dieselbe dann je nach der zu erzielenden Nüance mit einer entsprechenden Menge jener Paste des Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalins.

b) Man kocht Wolle etwa 4—5 Stunden mit 3 proc. Kaliumbichromat und 1 % Oxalsäure, Weinsäure oder Schwefelsäure, wäscht aus und färbt kochend mit jener Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalin-Paste.

In beiden Fällen kann man dem Färbebade auch Säuren hinzufügen, doch egalisirt der Farbstoff am besten, wenn man im neutralen Bade färbt.

2. Drucken auf Baumwolle.

Zum Drucken auf Baumwolle bereitet man am besten folgende Druckfarbe:

10 kg Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalin (10 proc. Paste)
5 l essigsaures Chrom von 24° B. (spec. Gew. 1,1956)
2 l Essigsäure 6° B. (spec. Gew. 1,043) und
15 kg Stärkeverdickung

werden in bekannter Weise auf Baumwolle aufgedruckt, darauf getrocknet, mit oder ohne Druck gedämpft und dann in üblicher Weise geseift.

An Stelle des essigsauren Chroms lässt sich essigsaures Eisen oder essigsaure Thonerde anwenden. Bei Anwendung von Chrom oder Eisen bildet sich ein schwarzer, bei essigsaurer Thonerde dagegen ein rothbrauner Lack.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso- bezw. Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalin, darin bestehend, dass man mittelst dieser Körper:

a) mit Chrom- oder Thonerdeverbindungen vorgebeizte Wolle oder Seide in neutralem oder saurem Bade färbt, oder

b) mit Chrom-, Eisen-, Thonerde-, Zinn- oder Kalkbeizen auf Baumwolle druckt.

E. P. 1889 No. 14230. Fr. P. 200785. Die Verbindung scheint noch nicht in den Handel gekommen zu sein.

No. 53203. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zum Drucken und Färben mit Mononitroso-$\beta_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin

Zusatz zu No. 51478 vom 1. September 1889.

Vom 17. September 1889 ab.

Ausgelegt d. 6. Februar 1890. — Ertheilt d. 16. Juli 1890.

Ersetzt man im Verfahren des Hauptpatentes No. 51478 die dort aufgeführten Nitrosoverbindungen des 1-8-Dioxynaphtalins durch das von uns im Patent No. 53913 (Klasse 22) beschriebene Mononitroso-$\beta_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin, so erzielt man denselben technischen Effect, indem, wie wir gefunden, auch diese Nitrosoverbindung bei gleicher Behandlung vorzüglich zum Färben von mit Metallsalzen vorgebeizter Wolle, wie auch zum Bedrucken von Baumwolle geeignet ist. Die bei der Wolle erzielten Töne sind tiefbraun, bei der Baumwolle liefern speciell die Eisen- und Chromsalze intensiv schwarz gefärbte Lacke, welche echt gegen Licht, Luft und Wäsche sind.

Die mit dieser Nitrosoverbindung erzielten Färbungen zeigen etwas mehr Blau als diejenigen nach dem Hauptpatent; das Verfahren zu ihrer Herstellung dagegen ist genau dasjenige des Hauptpatentes.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso-$\beta_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes No. 51478 die dort verwendeten Nitroso-1-8-Dioxynaphtaline durch das im Patent No. 53915 (Klasse 22) beschriebene Mononitroso-$\beta_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin ersetzt.

Fr. P. 200785.

No. 55126. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso-2,6-Dioxynaphtalin.*)

Zusatz zu D. R. P. No. 51478.

Vom 18. April 1890.

Ausgelegt d. 25. August 1890. — Ertheilt d. 10. December 1890.

Die Nitrosoverbindungen des 2,6-Dioxynaphtalins (welches man nach Emmert [Ann. Bd. 241, 369] durch Verschmelzen der Schäffer'schen β-Naphtol-β-sulfosäure mit Alkalien erhält und das in Blättchen vom Schmelzpunkt P. 215° krystallisirt) ist vor

*) Im Auszuge mitgetheilt.

allem befähigt, in dem Verfahren des D. R. P. 51478 absolut echte Färbungen zu geben. Das Nitroso-2-6-Dioxynaphtalin (bisher noch nirgends beschrieben) wird erhalten durch Ansäuern einer mit der berechneten Menge Nitrit versetzten alkalischen Lösung des 2-6-Dioxynaphtalins und Hinzufügen von Kochsalz in Form eines gelbbraunen Niederschlages, der sich in reinem heissem Wasser ziemlich leicht löst. Auf mit Chrom vorgebeizter Wolle erzeugt das Nitroso-2-6-Dioxynaphtalin braune Töne, die den mit Alizarinbraun erzielten in der Nüance und Farbkraft sehr nahe stehen. Mit Eisenbeizen erzielt man ein braunes Oliv; auf Thonerde-, Zinn- oder Kalkbeizen lässt es sich nicht fixiren. Das Verfahren zum Färben und Drucken ist das des Hauptpatentes.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso-β_1-β_4-dioxynaphtalin (Nitroso-2:6-dioxynaphtalin), darin bestehend, dass man in dem Verfahren des D. R. P. No. 51478 die dort verwendeten Nitrosodioxynaphtaline durch das Nitroso-β_1-β_4-dioxynaphtalin (2:6) ersetzt und dasselbe vermittelst Chrom- oder Eisenbeizen auf Seide, Wolle oder Baumwolle fixirt.

No. 53915. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines Mononitrosodioxynaphtalins.

Vom 15. September 1889 ab.

Ausgelegt d. 7. November 1889. — Ertheilt d. 15. September 1890.

Das aus der β-Naphtol-α-monosulfosäure des Patentes No. 18027 durch Verschmelzen mit kaustischem Alkali zu erhaltende Dioxynaphtalin lässt sich in eine Mononitrosoverbindung überführen, welche mit Metallsalzen gedruckt oder gefärbt, echte Lacke bildet.

Zur Darstellung dieser neuen Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise:

2,5 kg des β-α-Dioxynaphtalins werden in der Kälte in Natronlauge gelöst, mit 1,2 kg Natriumnitrirt versetzt und die klare Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Mononitrosoverbindung als ein röthlicher Niederschlag ab.

Dieselbe ist in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter, in Alkalien mit rother Farbe löslich und fällt aus ersterer Lösung auf Zusatz von Wasser, aus letzterer auf Zusatz von Säure wieder aus.

Mit Chrom oder Eisensalzen auf Baumwolle aufgedruckt, bildet sie intensive schwarze Lacke, die echt gegen Luft, Licht und Wäsche sind; mit Metallsalzen vorgebeizte Wolle wird dagegen tief dunkelbraun gefärbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Mononitrosoverbindung des durch Verschmelzen der β-Naphtol-α-monosulfosäure des Patentes No. 18027 zu erhaltenden β-α-Dioxynaphtalins durch Behandlung desselben mit 1 Molecül oder mehr eines salpetrigsauren Salzes in Gegenwart einer Säure.

E. P. 1889 No. 14230. Fr. P. 200785. Die Verbindung, über welche anderweitige Angaben bisher nicht vorliegen, scheint noch nicht in den Handel zu kommen.

No. 55204. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM i. H.

Verfahren zur Darstellung eines Mononitrosodioxynaphtalins.*)

Vom 27. October 1889.

Ausgelegt d. 24. Juli 1890. — Ertheilt d. 17. December 1890.

Es wurde gefunden, dass das Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186° (erhalten aus α-Naphtalindisulfosäure oder β-Naphtolsulfosäure F durch Schmelzen mit Alkali) sich nitrosiren lässt, und zwar bildet sich auch bei Anwendung eines Ueberschusses von salpetriger Säure stets nur eine wohlcharakterisirte Mononitrosoverbindung.

Dieses Mononitrosonaphtalin stellt ein braunrothes Pulver dar, es löst sich in kohlensauren Alkalien mit tiefrother Farbe und wird aus der Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt, concentrirte Schwefelsäure löst es mit tief grüner Farbe, beim Eingiessen in Wasser entsteht eine braunrothe Fällung. Es hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, mit Metallbeizen auf Wolle schön gefärbte und widerstandsfähige Lacke zu liefern. Zu der gebeizten Baumwollfaser hat es keine Affinität. Am wichtigsten verspricht die Anwendung auf Eisenbeizen zu werden, da man dadurch sehr reine, hellgrüne, vollkommen echte Nüancen erzielt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Wolle auf Eisenbeize hellgrün färbenden Mononitrosodioxynaphtalins durch Behandlung des Dioxynaphtalins vom Schmelzpunkt 186° mit salpetriger Säure oder Alkylnitriten.

E. P. 1889 No. 17223. Fr. P. 20197. Die Verbindung wird unter der Bezeichnung Dioxin in den Handel gebracht und färbt auf Chrombeizen braunschwarz, auf Eisenbeizen grünschwarz. Auffallenderweise liefert 2.7-Dioxynaphtalin auch mit überschüssiger salpetriger Säure im Gegensatz zu 1.8 Dioxynaphtalin (vergl. D. R. P. 51478 S. 223) nur eine Mononitrosoverbindung und vereinigt sich auch nur mit einem Molecül einer Diazoverbindung, so dass die Nitrosogruppe ähnlich der Sulfogruppe in der Croceïnsäure einen schützenden Einfluss auf das Periwasserstoffatom auszuüben scheint. Nähere Angaben hierüber gab A. Clausius, Ber. XXIII S. 517.

No. 54615. Kl. 22. HENRY DAVIS KENDALL in LOWELL (V. ST. A.).

Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffes aus Dinitrosoresorcin.

Vom 6. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 30. Juni 1890. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines echten braunen „Essacine" genannten Farbstoffes durch Einwirkung hydroschwefligsaurer Salze auf Dinitrosoresorcin. Wird derselbe mittelst der üblichen Beizen und Verfahrungsweisen auf die zu färbenden Gewebe gebracht, so verleiht er diesen eine glänzende reine Farbe, die gegen die Einwirkung von Luft, Licht, Seife, Säure und Alkalien ausserordentlich widerstandsfähig ist.

Beispiel: 3 Gewichtstheile Dinitrosoresorcin in Teigform mit einem Wassergehalt von etwa 25% werden in ein mit einem Rührwerk versehenes irdenes Gefäss gebracht und nach und nach 1 Gewichtstheil einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ($NaHSO_2$) zugesetzt, die in bekannter Weise durch Reduction von Natriumbisulfit durch metallisches Zink erhalten wird. (75 l Natriumbisulfitlösung von 25° B., 10 kg Zink; Dauer $2^1/_2$—3 Stunden.) Diese Mischung wird beständig gerührt, wobei eine chemische Reaction eintritt und Wärme entwickelt wird, die allmählich auf 57° steigt, welchen Temperaturgrad sie beibehält, bis die Reaction nach etwa einer Stunde beendet ist.

Die resultirende, den neuen Farbstoff enthaltende Flüssigkeit hat eine röthlich

*) Im Auszuge mitgetheilt.

braune Farbe. Der Farbstoff ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol, schwach sauren oder alkalischen Lösungsmitteln löslich; in Benzin hingegen ist er fast unlöslich.

Baumwolle kann mit dem „Essacine" mittelst der üblichen Beizen gefärbt werden; am besten eignen sich dazu aber Chrombeizen, da hierdurch Färbungen erzielt werden, die ausserordentlich rein und glänzend und echt gegen alle Einwirkungen von Seife, Licht, Luft, Säuren und Alkalien sind.

Wolle und Seide können ebenfalls unter Anwendung der bekannten Verfahren damit gefärbt werden.

Patent-Anspruch:

Die Herstellung eines echten braunen, in Wasser, Alkohol, schwach sauren oder alkalischen Lösungsmitteln löslichen, in Benzin dagegen unlöslichen Farbstoffes durch Behandlung von Dinitrosoresorcin mit einem hydroschwefligsauren Salze.

Fr. P. 198767. A. P. 413724.
Technisch ohne Interesse.

Azofarbstoffe.

Die grosse Anzahl der hierher gehörigen Patente lässt es der Uebersichtlichkeit halber zweckmässig erscheinen, dieselben in verschiedene Abtheilungen einzuordnen.

Zunächst sind wieder diejenigen Verbindungen zusammengestellt, welche, weil fast ausschliesslich zur Herstellung von Azofarbstoffen dienend, schon früher unter dieser Rubrik behandelt waren:

Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, Dioxynaphtaline, Amidooxynaphtaline und deren Sulfosäuren und Naphtylendiamine.

Eine besondere Gruppe von Azofarbstoffen bilden die Derivate des Dehydrothiotoluidins und analoger Verbindungen, die Primulinfarbstoffe, sowohl in Folge ihrer eigenthümlichen Zusammensetzung, wie der vielfach abweichenden Art der Anwendung in der Färberei.

Endlich lassen sich, wenn auch nicht ganz so scharf, wie es vor einigen Jahren möglich war, die substantiven Baumwollazofarbstoffe der Benzidinreihe etc. von denjenigen Farbstoffen trennen, welche Wolle in saurem Bade oder gebeizte Baumwolle anfärben.

I. Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, Dioxynaphtaline, Amidooxynaphtaline und deren Sulfosäuren und Naphtylendiamine.

Veränderungen in der Patentliste:

D. R. P.	Erloschen:	
3224. S. 355.	Juli 1888.	J. P. Griess. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen mit Phenolen.
12451. S. 361.	Mai 1888.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren.
32964. S. 374.	September 1890.	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel. Verfahren zur Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere Naphtolmonosulfosäuren.
42874. S. 406.	November 1889.	Ewer & Pick. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Acetnaphtalids und zur Ueberführung derselben in α-Naphtylaminsulfosäure.
30640. S. 426.	September 1888.	Dahl & Co. Verfahren zur Trennung der Azofarbstoffe, welche aus diazotirten β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Combination mit α-Naphtolmonosulfosäuren hergestellt sind.
41510. S. 435.	Juni 1889.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung von Wolle bordeaux und blauschwarzfärbenden Azofarbstoffen aus alkylirten Naphtylaminsulfosäuren.

P. A.	Ertheilt:	
C. 2473.	D. R. P. 44079. 13. Juni 1888.	L. Cassella & Co. Verfahren zur Darstellung einer neuen Disulfosäure des β-Naphtols.

P. A.	Ertheilt.	
C. 2206.	D. R. P. 43740. 16. Mai 1888.	L. Cassella & Co. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtylaminmonosulfosäure.
A. 1825.	D. R. P. 44248. 4. Juli 1888.	Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.
A. 1831.	D. R. P. 44249. 4. Juli 1888.	
	Versagt:	
L. 4327.	September 1888.	A. Liebmann & A. Studer. Verfahren zur Darstellung einer neuen Monosulfosäure des α-Naphtols.
K. 5732.	Januar 1890.	Kinzlberger & Co. Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-γ- und δ-monosulfosäure.

—

D. R. P.	Uebertragen auf:	
41934.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Juli 1890.	Ewer & Pick. Verfahren zur Darstellung einer α-α-Naphtolmonosulfosäure, von α-α-Dioxynaphtalin und dessen Mono- und Disulfosäure.

— —

Die Zahl der zur Darstellung von Azofarbstoffen technisch verwertheten Naphtalinderivate hat sich in den letzten Jahren mehr als verdoppelt. Ausser neuen Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren sind namentlich auch Dioxy- und Amidooxynaphtalinverbindungen zugänglich gemacht worden und die systematische Untersuchung der zahlreichen theoretisch möglichen Derivate lässt erwarten, dass dieses Gebiet auch technisch noch lange nicht erschöpft ist.

Die Angaben, welche früher bei der Besprechung der Naphtol- und Naphtylaminsulfosäure über ihre Constitution und Stellungsisomerie gemacht sind, vergl. B. I. S. 349, 402, haben sich zum Theil als irrthümlich herausgestellt. In Folge einer grossen Zahl ausführlicher und zuverlässiger Arbeiten von Armstrong, Armstrong und Wynne, Cleve, Erdmann, Forsling u. A. steht die Constitution der einfacheren Naphtalinderivate gegenwärtig mit derselben Sicherheit fest, wie bei den Benzolverbindungen. Die Ortsbestimmung erfolgt (bei den Biderivaten) meist durch Ueberführung derselben in Dichlornaphtaline und zwar lassen sich die Nitro-, Nitroso- und Hydroxylgruppen nach vorheriger Umwandlung in die Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen Reaction durch Chlor ersetzen, während die Sulfogruppe meist bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid durch Chlor vertreten wird. Ein für Feststellung der Constitution häufig zweckmässiger Ersatz der Amidogruppe (indirect des Hydroxyls, der Nitro- oder Nitrosogruppe) durch Wasserstoff erfolgt zweckmässig durch Ueberführung derselben in die Hydrazingruppe und Oxydation, während sich Sulfogruppen in einigen Fällen durch Behandlung mit Natriumamalgam eliminiren lässt. Die Constitution der Dichlornaphtaline ist folgende:

1,2 Dichlornaphtalin*) Schmelzpunkt 34—35°—1,3 (ϑ) Schmelzpunkt 61,5° — 1,4 (β) Schmelzpunkt 67—68°, Siedepunkt 286—287° — 1,5 (γ) Schmelzpunkt 107° — 1,6 (η) Schmelzpunkt 48° — 1,7 (ϑ_1) Schmelzpunkt 62° — 1,8 (ζ) Schmelzpunkt 84° — 2,3 Schmelzpunkt 119,5° — 2,6 (ε) Schmelzpunkt 135°, Siedepunkt 285° — 2,7 (δ) Schmelzpunkt 114°.

Die Darstellung von Naphtylamin- resp. Naphtolsulfosäuren kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen:

1. Durch Nitriren, Reduction und eventuell Diazotiren der Naphtalinsulfosäuren.
2. Durch Sulfuriren von Naphtylaminen resp. Naphtolen.

Die letztere Methode ist gegenwärtig soweit durchgearbeitet, dass hiermit neue für die Farbentechnik brauchbare Säuren kaum noch zu erwarten sind.

Die erstere Methode hat zum Theil in Verbindung mit der zweiten in den letzten Jahren zu wesentlich neuen und werthvollen Resultaten geführt und dürfte sich bei genauerer Ausarbeitung auch noch weiterhin als fruchtbar erweisen, sobald die nähere Untersuchung der Isomerieverhältnisse eine bequemere und einfachere Trennung der einzelnen Verbindungen ermöglicht.

Naphtalinsulfosäuren.

Die Bildungsbedingungen der für diesen Weg als Ausgangsproducte dienenden Naphtalinsulfosäuren sind folgende:

Beim Sulfuriren von Naphtalin bei niederer Temperatur (80—100°) tritt die Sulfogruppe vorzugsweise in die α-Stellung, bei höherer in die β-Stellung. Auf dieser schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtung basirt die Darstellung der beiden Monosulfosäuren vergl. D. R. P. 50411 sowie B. I. S. 7.

Aehnlich liegen die Verhältnisse auch beim weiteren Sulfuriren von β-Naphtalinsulfosäure. Bei niederer Temperatur tritt die zweite Sulfogruppe in die α-Stellung, bei höherer in die β-Stellung.

Ausserdem ist hierbei zu berücksichtigen, dass der Eintritt der zweiten Sulfogruppe nach den bisherigen (auch für die Sulfurirung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren gültigen) Erfahrungen niemals in der Ortho-, Para- oder Peristellung zur ersten erfolgt. Armstrong und Wynne (Proc. Chem. Soc. 1890. S. 133.)

So bildet sich:

SO_3H / SO_3H (Strukturformel)

2,5 (= 1,6) Naphtalindisulfosäure bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf β-Naphtalinmonosulfosäure bei Temperaturen von 80—120° (vergl. Armstrong und Wynne Proc. chem. Soc. 1886 231, 1889 10, D. R. P. 45229, Bernthsen Ber. XXII 3327, Schultz Ber. XXIII 77). Die Säure wird technisch gewonnen (in Mischung mit isomeren) behufs Darstellung der sogenannten ε-Naphtylamin- resp. Naphtoldisulfosäure (1, 6, 8) oder deren inneren Anhydride (s. unten). Von ihr leitet sich auch die α-Naphtylamindisulfosäure No. III (1, 4, 7) von Dahl D. R. P. 41957, B. I. S. 407 ab.

Das entsprechende 1,6 Dichlornaphtalin schmilzt bei 48°.

SO_3H / SO_3H (Strukturformel)

2,7 (= 3,6) Naphtalindisulfosäure (α-Disulfosäure von Ebert und Merz Ber. IX 592) entsteht bei kurzem Sulfuriren von Naphtalin mit 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 180°. Beim Schmelzen mit Aetznatron geht sie zunächst in die sogenannte β-Naphtolmonosulfosäure F. 2,7, dann in 2,7 Dioxynaphtalin über.

Das entsprechende Dichlornaphtalin schmilzt bei 114°.

Die Säure findet technische Verwendung. Ein Derivat derselben ist die wichtige durch Sulfuriren von β-Naphtol gewonnene β-Naphtoldisulfosäure R (2, 3, 6).

---

*) Hier, wie durchgängig auch im Folgenden, ist zur Bezeichnung der isomeren Naphtalinsubstitutionsproducte die Nomenclatur von H. Erdmann gewählt, nach welcher die Wasserstoffatome des Naphtalins durch die Zahlen von 1—8 unterschieden werden.

SO$_3$H / SO$_3$H (Formel)

2,6 Naphtalindisulfosäure (β-Disulfosäure von Ebert und Merz l. c.) ist das fast ausschliessliche Product der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure (5 Theile) auf Naphtalin bei längerem Erhitzen auf 180°. Technische Verwendung findet sie nicht. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht zunächst die bequemer durch Sulfuriren von β-Naphtol, darstellbare sogenannte Schaeffersche β-Naphtolmonosulfosäure 2,7, dann schwierig 2,7 Dioxynaphtalin.

Das entsprechende Dichlornaphtalin schmilzt bei 135°.

SO$_3$H / SO$_3$H (Formel)

2,4 (= 1,3) Naphtalindisulfosäure endlich ist bisher nur auf indirectem Wege aus β-Naphtoldisulfosäure G (2, 6, 8) erhalten worden, vergl. P. A. B. 10457, Armstrong und Wynne Proc. Chem. Soc. 1890.

Aus den Entstehungsbedingungen der ersten 4 Naphtalindisulfosäuren ist leicht ersichtlich, dass sich dieselben bei directem Sulfuriren von Naphtalin bei verschiedenen Arbeitsverhältnissen (Temperatur der Sulfurirung, Concentration der Schwefelsäure, Dauer der Einwirkung) häufig gleichzeitig nebeneinander bilden können, und dass daher auch beim Nitriren eines derartigen Sulfurirungsgemisches verschiedene isomere Nitrosäuren entstehen müssen, welche aber nach der Reduction als Amidosäuren häufig leichter von einander zu trennen sind, als die Naphtalindisulfosäuren (s. weiter unten). Ein Verfahren zur Isolirung der letzteren aus ihren Mischungen ist in D. R. P. 48053 vorgeschlagen. Eine tabellarische Uebersicht der Disulfosäuren gab Armstrong l. c.

β-Naphtolmonosulfosäuren.

2,8. SO$_3$H / OH (Formel)

2,8 Naphtolmonosulfosäure, Croceïnsäure bildet sich vorzugsweise beim Sulfuriren von β-Naphtol bei 50—60° mit 2—3 Theilen Schwefelsäure und geht bei Einwirkung von mehr Schwefelsäure bei 100° in Disulfosäure G über. Vergl. D. R. P. 18027 B. I. S. 366 ff. Der Verbrauch an Croceïnsäure ist sehr stark zurückgegangen, seit der wichtigste aus ihr dargestellte Azofarbstoff (Croceïnscharlach) in der Baumwollfärberei durch Benzidin- etc. Farbstoffe ersetzt wurde. Durch Schmelzen mit Alkalien entsteht ein brauchbares Dioxynaphtalin. Vergl. D. R. P. 53915.

Die von anderen Naphtolsulfosäuren abweichenden Eigenschaften, welche die Croceïnsäure namentlich auch hinsichtlich der Schwierigkeit der Combination mit Diazoverbindungen zeigt, sind daher auf den „schützenden Einfluss" zurückzuführen, den die Sulfogruppe in der Stellung 8 auf das Periwasserstoffatom 1 ausübt (vergl. auch das Verhalten der 2,8 Naphtylaminsulfosäure). Denselben Einfluss scheinen auch die Nitroso- und Nitrogruppe in derselben Stellung zu besitzen. Vergl. D. R. P. 55204. S. 225.

2,6. OH / SO$_3$H (Formel)

2,6 Naphtolmonosulfosäure sogenannte Schaeffer'sche Säure entsteht vorzugsweise beim Sulfuriren von β-Naphtol bei 100° mit 2 Theilen Schwefelsäure (auch durch Schmelzen von β-Naphtalindisulfosäure mit Alkalien); wird weniger als solche zur Herstellung von Azofarbstoffen angewandt (Echtroth E), als vielmehr hauptsächlich durch Erhitzen mit Ammoniak in die wichtige 2,6 Naphtylaminsulfosäure übergeführt; bei weiterem Sulfuriren in der Hitze entsteht Disulfosäure R.

Die Bildung von Dioxynaphtalin erfolgt beim Schmelzen mit Alkalien nur schwierig.

2,7. SO$_3$H / OH (Formel)

2,7 Naphtolsulfosäure F entsteht neben Schaeffer'scher Säure beim Sulfuriren von β-Naphtol mit 1 Molecül H_2SO_4 bei 100° (Green Ber. XXII 721) und wird technisch durch Schmelzen von 2,7 Naphtalindisulfosäure mit Natron erhalten. D. R. P. 45221. Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht aus ihr die werthvolle sogenannte β-Naphtylamin-δ-monosufosäure. D. R. P. 43740.

2,5. OH / SO$_3$H (Formel)

Diese technisch bisher nicht verwandte Sulfosäure wurde aus der entsprechenden β-Naphtylaminsulfosäure durch Diazotiren und Aufkochen erhalten. Vergl. D. R. P. 29084. B. I. S. 421. Forsling Ber. XX 2099.

β-Naphtoldisulfosäuren.

Auf die Bildungsweisen, Eigenschaften und Verwendung der noch immer technisch ausserordentlich wichtigen beiden Naphtoldisulfosäuren R und G wurde schon früher hin-

gewiesen. Vergl. D. R. P. 3229, 36491. B. I. S. 377, 381, 344. Die Constitution beider Säuren darf gegenwärtig als feststehend betrachtet werden:

2, 3, 6. SO_3H, OH, SO_3H β-Naphtoldisulfosäure R

2, 6, 8. SO_3H, OH, SO_3H β-Naphtoldisulfosäure G

und zwar in Folge der Ueberführung der R-Säure in α-Naphtalindisulfosäure (Duisberg und Pfitzinger Ber. XXII 396), der G-Säure mittelst Natriumamalgam in Schaeffer'sche Säure (Caro, Armstrong und Wynne).

Aus beiden Disulfosäuren entsteht bei weiterem Sulfuriren die nämliche technisch wenig wichtige β-Naphtoltrisulfosäure des D. R. P. 22038 (B. I. S. 387), welcher in Folge dessen die Stellung 2, 3, 6, 8 zukommt.

SO_3H, OH, SO_3H, SO_3H β-Naphtoltrisulfosäure.

Ein (Ortho) Sulton entsteht bei directem Sulfuriren von β-Naphtol mit rauchender Schwefelsäure. Es vereinigt sich nicht mit Diazoverbindungen und geht beim Kochen mit Alkalien in β-Naphtoltrisulfosäure über. Vergl. R. Nietzki, Chem. Ztg. vom 4. März 1891. Von geringerer technischer Wichtigkeit ist die durch weiteres Sulfuriren von β-Naphtolsulfosäure F darstellbare

2, 3, 7. SO_3H, OH, SO_3H β-Naphtoldisulfosäure F, — D. R. P. 44079.

Ihre Constitution ergiebt sich aus den Untersuchungen von Armstrong und Wynne. Proc. Chem. Soc. 1890 S. 127.

Von unbekannter Stellung endlich ist die wenig wichtige β-Naphtoldisulfosäure, welche nach D. R. P. 38281 B. I. S. 385 durch Schmelzen von Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron erhalten werden kann, sowie die Naphtoltrisulfosäure des D. R. P. 40893 B. I. S. 397.

α-Naphtolsulfosäuren.

Die durch Sulfuriren von α-Naphtol entstehenden Naphtolsulfosäuren haben bisher in der Farbentechnik, wenigstens zur Darstellung von Azofarbstoffen wenig oder gar keine Verwendung gefunden und sind daher auch nur sehr ungenügend wissenschaftlich erforscht. Abgesehen von der Schwierigkeit, die bei directem Sulfuriren entstehenden Säuren von einander zu trennen, wird die Untersuchung ihrer Constitution namentlich durch den Umstand erschwert, dass bei manchen derselben die zunächst eintretende Sulfogruppe im Verlauf der Sulfurirung durch die Einwirkung der durch das Reactionswasser verdünnteren Schwefelsäure wieder bei höherer Temperatur eleminirt wird, so dass anscheinend Umlagerungen eintreten — ähnlich wie bei dem Uebergang der Ortho- in die Paraphenolsulfosäure. Diese leichte Ersetzbarkeit durch Wasserstoff (und beim Behandeln mit Salpetersäure auch durch die Nitrogruppe) zeigt die Sulfogruppe der α-Naphtolsulfosäuren, namentlich in der Stellung 4 (OH in 1.) und 2. Vergl. hierüber die (nicht ganz correcten) Angaben von F. Bender Ber. XX 993. Technische Verwerthung finden die auf diesem Wege gewonnenen Sulfosäuren nur für die Darstellung von Dinitronaphtol (Martiusgelb) und Dinitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S).

Besser hinsichtlich ihrer Stellung untersucht sind diejenigen α-Naphtolsulfosäuren, welche sich durch Diazotiren und Aufkochen aus Naphtylaminsulfosäuren, mögen dieselben durch Sulfuriren von α-Naphtylamin oder durch Reduction von Nitronaphtalinsulfosäuren gewonnen sein, erhalten lassen. Für die Darstellung von Azofarbstoffen ist von diesen Säuren die wichtigste die aus Naphtionsäure erhältliche 1,4 Naphtolmonosulfosäure. In neuerer Zeit finden dann namentlich auch die sogenannte α-Naphtol-ε-disulfosäure, in geringerem Masse auch sogenannte α-Naphtol-δ-disulfosäure Verwendung.

Von theoretischem Interesse und wichtig für die Erkenntniss der Constitution dieser Säuren ist die Beobachtung, dass die Hydroxyl- und die Sulfogruppe in der (peri-) Stellung 1,8 sich unter Wasserabspaltung in einem lactonartigen inneren Anhydrid, Sulton genannt, vereinigen können, das sich häufig direct bei der Zersetzung der entsprechenden Diazosulfosäuren bildet.

1,2. [Formel: OH, SO_3H]

Schaeffer'sche α-Naphtolmonosulfosäure, Hauptproduct der Einwirkung von 2 Theilen H_2SO_4 auf α-Naphtol bei 60—70°. Die Säure liefert ein p-(4)Nitrosoderivat, in welchem beim Nitriren sowohl die Sulfo- wie die Nitrosogruppe glatt durch 2 Nitrogruppen unter Bildung von 1, 2, 4 Dinitronaphtol ersetzt werden, woraus mit einiger Wahrscheinlichkeit obige Formel abgeleitet werden kann. Technische Verwendung findet die Säure kaum.

1,3. [Formel: OH, SO_3H]

Wurde bisher nur durch Schmelzen der aus β-Naphtylamindisulfosäure darstellbaren 1,3 Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron erhalten. Vergl. P. A. B. 10485. Die umständliche Gewinnung der Säure dürfte ihre technische Verwendung ausschliessen.

1,4. [Formel: OH, SO_3H]

Die Bildung dieser **wichtigsten** aller α-Naphtolsulfosäuren ist beim directen Sulfuriren des α-Naphtols noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Technisch wird sie ausschliesslich aus Naphtionsäure durch Diazotiren und Aufkochen oder durch Erhitzen mit Aetznatron, D. R. P. 46307, erhalten. Mit Salpetersäure liefert sie Martiusgelb mit salpetriger Säure eine Eisensalze grün färbende Orthonitrosoverbindung, mit Diazoverbindungen werthvolle säureechte o-Azofarbstoffe stark blaustichiger Nüance.

1,5. [Formel: OH, SO_3H]

α-Naphtolmonosulfosäure L (D. R. P. 40571, B. I. S. 393) wird erhalten durch Diazotiren und Aufkochen der sogenannten Laurent-schen Naphtalidinsulfosäure (P. A. G. 2393 B. I. S. 393) oder durch Schmelzen von 1,5 Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron (D. R. P. 41934 B. I. S. 398). Die Säure findet als solche kaum Verwendung in der Farbenindustrie.

1,6. [Formel: OH, SO_3H]

1,7. [Formel: OH, SO_3H]

Die Stellung 1,6 und 1,7 dürfte zwei noch nicht eingehender untersuchten Säuren zukommen, von denen die eine sehr leicht durch Erhitzen von 1,6 Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge unter Druck erhalten werden kann, während die zweite durch Eliminiren einer Sulfogruppe nach **Liebmann und Studer** P. A. L. 4327* B. I. S. 392 beim Kochen einer α-Naphtoldisulfosäure mit concentrirter Salzsäure entsteht. Aus letzterer bildet sich beim Nitriren eine Dinitronaphtolsulfosäure. Keine der beiden Säuren ist bisher für die Darstellung von Azofarbstoffen verwandt worden. Die sog. Baum'sche α-Naphtolsulfosäure dürfte mit der Schaeffer'schen identisch sein. Vergl. B. I. S. 390. Sie liefert nach der Nitrosirung beim Nitriren glatt Dinitronaphtol.

1,8. [Formel: SO_3H OH]

α-Naphtolmonosulfosäure S (D. R. P. 40571 B. I. S. 393). Diese interessante Säure wird in Form ihres in Wasser unlöslichen inneren Anhydrids, Sultons $C_{10}H_6{<}^{O}_{SO_2}{>}$, durch Aufkochen der entsprechenden 1,8 Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser erhalten (G. Schultz Ber. XX 3162, H. Erdmann Ann. 247 S. 344). Die Salze dieser Säure, welche durch Erhitzen des Sultons mit Aetzalkalien entstehen, werden zur Darstellung von Azofarbstoffen bisher nicht verwendet. Das Sulton liefert bei weiterem Sulfuriren die sogenannte α-Naphtol-δ-disulfosäure oder Disulfosäure S (B. I. S. 395) resp. zunächst eine α-Naphtosultonsulfosäure, welche für Herstellung einiger Azofarbstoffe Verwendung gefunden hat. Vergl. D. R. P. 40571 B. I. S. 393.

α-Naphtoldisulfosäuren.

1, 2, 4. [Formel: OH, SO_3H, SO_3H]

Die am längsten bekannte Disulfosäure des α-Naphtols entsteht durch kurzes directes Sulfuriren desselben mit 3 Theilen H_2SO_4. Da sie sich mit Diazoverbindungen nicht vereinigt, ist sie zur Herstellung von Azofarbstoffen nicht zu verwenden. Beim Nitriren geht sie glatt in Martiusgelb über, welches technisch aus ihr gewonnen werden kann.

[Formel: OH, SO_3H(?), β(SO_3H)]

Bei längerem Sulfuriren von α-Naphtol mit 3 Theilen concentrirter H_2SO_4 geht obige Säure zum Theil in eine isomere über, welche sich mit Diazoverbindungen combiniren lässt und mit Salpetersäure, am glattesten nach vorherigem Nitrosiren (vergl. F. Bender Ber. XXII 993) Naphtolgelb S liefert. Die Bildung dieser Säure, welche zur Darstellung von Azofarbstoffen nicht verwendet wird, ist bereits in verschiedenen früheren Patenten erwähnt

(D. R. P. 5411, 20716, 32291, B. I. S. 330, 391, ferner P. Griess E. P. 1877 No. 3698, A. P. 21356, Leonhardt E. P. 1887 No. 11318, Levinstein E. P. 1882 No. 5692). Beim Kochen mit Salzsäure geht sie unter Verlust einer Sulfogruppe in die sogenannte Liebmann'sche Monosulfosäure über.

1, 4, 8. SO_3H OH, SO_3H

α-Naphtol-δ-disulfosäure, Naphtoldisulfosäure S. Die Bildung dieser Säure, deren Azoderivate übrigens keineswegs von besonderer Schönheit sind, aus α-Naphtylamindisulfosäure δ, wurde bereits in einem früheren Patente 40571 B. I. S. 393 beschrieben. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass bei kurzem Kochen der entsprechenden Diazoverbindung zunächst ein inneres Anhydrid, α-Naphtosultonsulfosäure δ, entsteht, das erst bei längerem Kochen mit Wasser, schnell beim Behandeln mit Alkalien unter Wasseraufnahme in die Säure resp. deren Salze übergeht. Ammoniak führt das Sulton in eine Sulfamidsulfosäure $C_{10}H_5OH\,SO_3H\,SO_2NH_2$ über, vergl. die Patentanmeldungen B. 9553, 9554.

1, 3, 8. SO_3H OH, SO_3H

α-Naphtol-ε-disulfosäure entsteht wie die δ-Säure bei gleicher Behandlung der entsprechenden α-Naphtylamin-ε-disulfosäure vergl. D. R. P. 45776. Auch hier lässt sich bei vorsichtiger Zersetzung der Diazoverbindung zunächst eine Naphtosultonsulfosäure isoliren, welche mit Ammoniak eine Sulfamidsulfosäure liefert. Vergl. Bernthsen Ber. XXII 3327, P. A. B. 9554, D. R. P. 53934.

Die Azoderivate der ε-Säure zeichnen sich durch eine sehr reine stark blaustichige Nüance aus; die Säure ist nächst der 1,4 Naphtolmonosulfosäure in dieser Hinsicht die werthvollste Sulfoverbindung des α-Naphtols.

OH, SO_3H, SO_3H, SO_3H

Die schon früher D. R. P. 10785 B. I. S. 327 beschriebene α-Naphtoltrisulfosäure, welche keine Azofarbstoffe liefert, sondern ausschliesslich zur Darstellung von Naphtolgelb S benutzt wird, besitzt nach Armstrong und Wynne die Stellung 1, 2, 4, 7.

Ueber die α-Naphtoltrisulfosäure des D. R. P. 56058, welche durch Nitriren von Naphtalintrisulfosäure etc. gewonnen wird, liegen noch keine weiteren Mittheilungen vor.

α-Naphtylaminsulfosäuren.

Die Zahl der Sulfoderivate des α-Naphtylamins ist durch neuere Untersuchungen wesentlich vermehrt, die Constitution der wichtigsten derselben darf als feststehend betrachtet werden, technische Verwendung haben indess nur sehr wenige gefunden, in grösserem Massstabe fabricirt wird ausser der Naphthionsäure wohl nur die α-Naphtylamin-ε-disulfosäure, welche auch nicht als solche, sondern fast nur zur Darstellung der entsprechenden Naphtoldisulfosäure verwandt wird. Directe Sulfurirung von α-Naphtylamin liefert je nach den Bedingungen wesentlich 1,4 und 1,5 Monosulfosäure, die übrigen Monosulfosäuren wurden durch Nitriren von Naphtalinsulfosäuren (wobei die Nitrogruppe fast stets in die α-Stellung tritt), oder durch Sulfurirung von Nitronaphtalin erhalten.

α-Naphtylaminmonosulfosäuren.

1,2. NH_2, SO_3H

Die erst kürzlich durch Erhitzen von naphthionsauren Salzen auf 220—240° erhaltene Säure scheint der Schaeffer'schen α-Naphtolmonosulfosäure zu entsprechen. Vergl. D. R. P. 56563.

1,3. NH_2, SO_3H

Erhalten durch Reduction der γ-Nitronaphtalinsulfosäure (durch Nitriren von Naphtalin-β-monosulfosäure dargestellt). Ohne technisches Interesse. Vergl. Cleve Ber. XXI 3271.

1,4. NH_2, SO_3H

Naphthionsäure. Ueber Darstellung dieser technisch wichtigsten aller Naphtylaminmonosulfosäuren vergl. B. I. S. 402. Beim Schmelzen mit Natron entsteht 1,4 α-Naphtolsulfosäure. Vergl. D. R. P. 46307.

1,5. NH_2, SO_3H

Naphtalidinsulfosäure (Laurent), Naphtylaminsulfosäure L. Entsteht beim Sulfuriren von α-Naphtylamin oder Acet-α-naphtalid mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder durch Reduction von schwer löslicher Nitronaphtalinsulfosäure aus Nitronaphtalin oder

α-Naphtalinsulfosäure. Vergl. D. R. P. 40571 B. I. S. 393. Technisch wenig verwendet. Beim Schmelzen mit Natron entsteht 1,5 Amidonaphtol. Vergl. D. R. P. 49448.

1,6. NH_2, SO_3H — Dargestellt aus β-Nitronaphtalin-β-sulfosäure, erhalten durch Nitriren von β-Naphtalinmonosulfosäure. Cleve Bl. 26, S. 447. 29 S. 414. Palmaer Ber. XXI 3260. Ohne technische Verwendung.

1,7. NH_2, SO_3H — Erhalten durch Reduction von δ-Nitronaphtalinsulfosäure. Cleve, Palmaer l. c. Wird technisch nicht dargestellt.

1,8. SO_3H NH_2 — Naphtylaminsulfosäure S. Die entsprechende Nitrosäure bildet sich neben der 1,5 Säure beim Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure. Die dabei erhaltenen Naphtylaminsulfosäuren werden durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze von einander getrennt. Vergl. D. R. P. 40571 B. I. S. 393. H. Erdmann Ann. 247 S. 318. Die Säure hat als solche bisher keine Verwendung gefunden. Bei Einwirkung von salpetriger Säure entsteht nach dem Kochen glatt Naphtosulton; beim Schmelzen mit Aetznatron 1,8 Amidonaphtol. Vergl. D. R. P. 55404.

Eine von R. Hirsch, P. A. H. 7291*, durch Sulfuriren von α-Naphtylamin bei höherer Temperatur erhaltene sogenannte δ-Säure ist noch nicht genügend charakterisirt, um sie mit einer der bekannten zu identificiren.

α-Naphtylamindisulfosäuren.

1, 3, 8. SO_3H NH_2, SO_3H — α-Naphtylamin-ε-disulfosäure. Diese als Ausgangsmaterial zur Darstellung von α-Naphtoldisulfosäure ε technisch fabricirte Säure wird durch Reduction der beim Nitriren von 1,6 Naphtalindisulfosäure entstehenden Nitrosäure gewonnen; vergl. D. R. P. 45776. Sie ist die technisch wichtigste der bis jetzt bekannten α-Naphtylamindisulfosäuren. Bei der Zersetzung ihrer Diazoverbindung bildet sich zunächst die α-Naphtosultonsulfosäure ε, vergl. D. R. P. 52724.

1, 4, 8. SO_3H NH_2, SO_3H — α-Naphtylamindisulfosäure S, erhalten durch Sulfuriren von 1,8 Naphtylaminsulfosäure oder durch Nitriren etc. von 1,5 Naphtalindisulfosäure, vergl. D. R. P. 40571, 45776. Bei kurzem Kochen der Diazoverbindung mit Wasser entsteht ebenfalls zunächst Naphtosultonsulfosäure. P. A. B. 9553.

1, 4, 7. NH_2, SO_3H, SO_3H — Dahl'sche α-Naphtylamindisulfosäure III technisch wenig wichtig. D. R. P. 41957 B. I. S. 407. Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1890 S. 125.

1, 4, 6. NH_2, SO_3H, SO_3H — Dahl'sche α-Naphtylamindisulfosäure II. Lit. ibid. Durch Schmelzen mit Aetznatron entsteht eine Dioxynaphtalinsulfosäure, vergl. P. A. D. 4121.

1, 3, 6. NH_2, SO_3H, SO_3H
1, 3, 7. NH_2, SO_3H, SO_3H
— Dargestellt durch Nitriren und Reduktion von α- resp. β-Naphtalindisulfosäure. Alén, Beilstein's Handb. II 407. Bisher ohne technische Verwendung.

1, 2, 5 (?) NH_2, SO_3H, SO_3H — Vergl. D. R. P. 56563.

β-Naphtylaminsulfosäuren.

Die Bildung der β-Naphtylaminsulfosäuren durch Sulfuriren von β-Naphtylamin unter verschiedenen Bedingungen, oder durch Erhitzen der β-Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak, sowie die Eigenschaften der bisher bekannten vier Naphtylaminmonosulfosäuren wurden bereits

B. I. S. 403 beschrieben. Die Constitution derselben, deren Zahl nicht vermehrt wurde, ist nach neueren Untersuchungen folgende:

2,5. NH_2, SO_3H

β-Naphtylamin-*γ*-sulfosäure (Dahl D. R. P. 29084, 32271 B. I. S. 421 ff.) bildet sich vorzugsweise beim Sulfuriren von *β*-Naphtylamin (resp. Acetnaphtalid P. A. K. 5732) bei niederer Temperatur mit rauchender Schwefelsäure; findet kaum Verwendung.

2,6. NH_2, SO_3H

β-Naphtylamin-*β*-sulfosäure, Broenner'sche Säure, technisch gewonnen durch Erhitzen der sogenannten Schaeffer'schen *β*-Naphtolsulfosäure mit Ammoniak, D. R. P. 22547 B. I. S. 414, weniger zweckmässig durch Erhitzen von saurem Naphtylaminsulfat auf 250°. P. A. L. 3205 B. I. S. 420. Vielfach angewandt zur Darstellung von Azofarbstoffen.

2,7. SO_3H, NH_2

β-Naphtylamin-*δ*-monosulfosäure (F-Säure) entsteht neben Broenner'scher Säure, von der sie sich aber technisch kaum trennen lässt (vergl. D. R. P. 44248, 44249), beim Sulfuriren von *β*-Naphtylamin mit überschüssiger Schwefelsäure bei 170—180°, D. R. P. 39925 B. I. S. 427 ff., rein durch Erhitzen der entsprechenden *β*-Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak D. R. P. 43740 B. I. S. 418; findet fast ausschliesslich zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen in Combination mit Diazoditolyl etc. Verwendung. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht glatt ein 2,7 Amidonaphtol, vergl. D. R. P. 47816.

2,8. SO_3H, NH_2

Diese der Croceïnsäure entsprechende Säure bildet sich in grösserer Menge beim Sulfuriren von *β*-Naphtylamin mit 3 Theilen H_2SO_4 bei 100—105°, vergl. D. R. P. 20760 B. I. S. 419. Sie vereinigt sich nicht mit Diazoverbindungen und findet kaum technische Verwendung.

Bei weiterem Sulfuriren obiger Naphtylaminmonosulfosäuren oder bei der Einwirkung von Ammoniak auf *β*-Naphtoldisulfosäuren entstehen *β*-Naphtylamindisulfosäuren, welche vorläufig noch wenig Eingang in die Farbentechnik gefunden haben. Voraussichtlich dürften sich manche derselben zur Darstellung von Amidooxynaphtalinsulfosäuren eignen. Hinsichtlich ihrer Stellung näher untersucht sind folgende:

2, 3, 6. NH_2, SO_3H, SO_3H

β-Naphtylamindisulfosäure R aus der entsprechenden *β*-Naphtoldisulfosäure R durch Erhitzen mit Ammoniak nach D. R. P. 27378 B. I. S. 416, findet eine beschränkte Verwendung zur Darstellung einiger Baumwollazofarbstoffe. Lit. Duisburg und Pfitzinger Ber. XXII 396. Armstrong l. c.

2, 6, 8. SO_3H, NH_2, SO_3H

β-Naphtylamindisulfosäure G, dargestellt aus der entsprechenden Naphtoldisulfosäure G oder durch Sulfuriren von *β*-Naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure bei 100—140°, oder von 2,8 Naphtylaminsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte, Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1890 S. 128. D. R. P. 35019* B. I. S. 382. Bezüglich ihrer Verwendung vergl. P. A. B. 10457.

2, 3, 7. SO_3H, NH_2, SO_3H

Aus *β*-Naphtol-*δ*-disulfosäure und Ammoniak erhalten. Armstrong und Wynne, Proc. Chem. Soc. 1890 S. 127.

SO_3H, NH_2, SO_3H

Eine Nitrosäure dieser Stellung bildet sich als Nebenproduct beim Nitriren von Armstrong'scher 1,6 Naphtalindisulfosäure. Armstrong Chem. Ztg. vom 14. März 1891. Schultz, Ber. XXIII.

2, 1, 6. SO_3H, NH_2, SO_3H

Entsteht neben G-Säure beim Sulfuriren von 2,6 Naphtylaminsulfosäure. Armstrong und Wynne, Proc. Chem. Soc. 1890 S. 128.

2, 1, 5. SO_3H, NH_2, SO_3H

2, 5, 7. SO_3H, NH_2, SO_3H

Bilden sich gleichzeitig bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in der Kälte auf *β*-Naphtylaminsulfosäure Dahl (2,5). Armstrong und Wynne, l. c.

Dioxynaphtaline.

Von den 10 gegenwärtig bekannten Dioxynaphtalinen waren bisher nur wenige in beschränktem Maasse in der Farbenindustrie zur Verwendung gekommen. Es lag dies theils in der Schwierigkeit der Isolirung dieser häufig, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, leicht zersetzlichen Verbindungen, theils daran, dass für die Darstellung von Azofarbstoffen weniger die Dioxynaphtaline als vielmehr ihre leichter löslichen Sulfosäuren geeignet sind, für deren Gewinnung die directe Sulfurirung auch in Folge der Bildung isomerer Säuren nicht angezeigt scheint. Die letztere Schwierigkeit kann umgangen werden. Ebenso wie Dioxynaphtaline durch Schmelzen von Naphtalindi- und Naphtolmonosulfosäuren mit Aetznatron erhalten werden, bilden sich Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, wenn die Einwirkung von Aetznatron auf Naphtalintri- und Naphtoldisulfosäuren bei geeigneter Temperatur vor sich geht und vor der völligen Eliminirung der Sulfogruppen unterbrochen wird. 1,2 Dioxynaphtalinsulfosäuren lassen sich ferner leicht aus den 1,2 Amidooxynaphtalinsulfosäuren darstellen, welche durch Spaltung von β-Naphtolazofarbstoffen durch Reductionsmittel erhalten werden, vergl. D. R. P. 49857, 50506.

Die Resultate, welche auf diesem noch wenig bearbeiteten Gebiet erzielt wurden, sind bereits sehr beachtenswerth. Die Azocombinationen der Dioxynaphtalinsulfosäuren zeichnen sich im allgemeinen vor denen der Naphtolsulfosäuren durch grössere Intensität der Färbung und dunklere, meist blauere Nüance aus. In gewöhnlicher Weise aufgefärbt, lassen sie sich häufig auf der Faser durch nachherige Behandlung mit Metallsalzen (Kupfer etc.) in sehr beständige Metallverbindungen überführen. Manche derselben liefern hierbei Lacke, welche je nach der Natur der Beizen sehr verschiedenartig gefärbt sind (Eisen, Thonerde, Chrom), und die Erzeugung sehr verschiedenartiger Nüancen von grosser Echtheit mittelst ein und desselben Farbstoffs gestatten.

Von den theoretisch möglichen 42 Dioxynaphtalinmonosulfosäuren sind bis jetzt nur wenige dargestellt, keine eingehend untersucht und beschrieben. Besonderes Interesse scheinen diejenigen zu besitzen, bei welchen die beiden Hydroxylgruppen in der Peri- (1,8) oder Ortho- (1,2 und 2,3) Stellung zu einander stehen. Ersteres scheint der Fall zu sein bei der aus α-Naphtoldisulfosäure S (δ) entstehenden sogenannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, letzteres bei den Säuren der D. R. P. 49857, 50506, und vielleicht bei der aus β-Naphtoldisulfosäure R dargestellten 2, 3, 6 (?) Dioxynaphtalinmonosulfosäure, P. A. F. 4153*, 4154*. Bezüglich der Darstellung von Azofarbstoffen aus derartigen Verbindungen vergl. auch D. R. P. 51559, 52958, 53567, 54116, 56500.

Amidooxynaphtaline.

Die bis vor kurzem allein bekannten Amidonaphtole, welche die Hydroxyl- und Amidogruppe in demselben Kern enthalten (1,2, 2,1 und 1,4), sind ihrer grossen Oxydationsfähigkeit wegen für Darstellung von Farbstoffen als solche nicht zu verwenden.

Wesentlich anders verhalten sich die durch Schmelzen der entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren mit Aetznatron darstellbaren binuclearen Verbindungen. Dieselben sind in vielen Fällen beständig und reagiren bei Farbstoffbildungen je nach den Versuchsbedingungen als Naphtylamine oder als Naphtole oder auch als beides zugleich. Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin lassen sich Oxazin- oder Azinderivate erhalten. Salpetrige Säure führt sie in saurer Lösung in normale Diazoverbindungen über, deren Combinationen sich wegen der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe wieder mit weiteren Diazoverbindungen zu Disazofarbstoffen vereinigen lassen. Umgekehrt erhält man isomere Azofarbstoffe durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amidonaphtole resp. deren Sulfosäuren. Je nach den Combinationsbedingungen (schwach sauer oder alkalisch) wirkt hierbei entweder die Amidogruppe oder das Hydroxyl bestimmend auf den Eintritt des Diazorestes, so dass häufig von einem Amidonaphtol zwei Reihen ganz verschiedener Azofarbstoffe deriviren. Diejenigen, welche noch eine freie Amidogruppe enthalten, lassen sich dann wieder diazotiren (auch auf der Faser) und in Disazoverbindungen überführen. Wie bei den Dioxynaphtalinen bietet es auch bei den Amidonaphtolen sowohl für die Darstellung wie für die Verarbeitung zu Azofarbstoffen Vortheile, sie in Form ihrer Sulfosäuren, die sich durch Schmelzen von Naphtylamindisulfosäuren gewinnen lassen, zu verwenden. Berücksichtigt man, dass allein 84 Amidonaphtolmonosulfosäuren theoretisch möglich, so ist klar, dass durch die durch D. R. P. 55648, L. Cassella & Co. begonnene Einführung dieser verhältnissmässig leicht darstellbaren Verbindungen in die Farbentechnik ein Gebiet von ganz ausserordentlicher Ausdehnung erschlossen ist, auf dem mit Sicherheit noch zahlreiche werthvolle Entdeckungen zu

erwarten sind. Practische Resultate erzielt wurden bisher namentlich bei der Verwendung einer Amidonaphtolsulfosäure, welche beim Schmelzen von β-Naphtylamindisulfosäure G mit Aetznatron entsteht, vergl. darüber D. R. P. 53799, 55024, 55648.

Naphtylendiamine haben sich bisher für die Farbenfabrikation nicht verwerthen lassen. Substitutionsproducte, Diphenyl-, Ditolyl- etc. naphtylendiamine finden eine beschränkte Verwendung zur Darstellung einiger Azinfarbstoffe, vergl. S. 182.

Die Anordnung nachstehender Patente ist folgende:

Naphtalinsulfosäuren.

D. R. P. 50411*. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer. Darstellung von Naphtalin-α-sulfosäure.

48053*. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer. Trennung von 2,6, 2,7 und 1,5 Naphtalindisulfosäuren.

45229. Ewer & Pick. Darstellung von 1,6 Naphtalindisulfosäure und 1,6 Dioxynaphtalin.

P. A. E. 2619*. Ewer & Pick. Trennung von 1,5 und 1,6 Naphtalindisulfosäuren.

β-Naphtolsulfosäuren.

D. R. P. 45221. } 44076. } L. Cassella & Co. Darstellung von β-Naphtolmono- und -disulfosäure F.

53343*. Dr. P. Seidler. Darstellung von β-Naphtolcarbonsulfosäure.

50077. } 50613. } Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung von Thionaphtolsulfosäuren.

α-Naphtolsulfosäuren.

D. R. P. 46307. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung von 1,4 Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure.

P. A. B. 10457. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von 1,3 Naphtolsulfosäure.

D. R. P. 45776. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin Darstellung von ε-Naphtoldisulfosäure.

52724. Ewer & Pick. Darstellung von ε-Naphtosultonsulfosäure.

55094. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von ε-Naphtosultonsulfosäure aus ε-Naphtoldisulfosäure.

53934. } P. A. B. 9554. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von ε- und δ-Naphtolsulfamidsulfosäure.

B. 9553. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von δ-Naphtosultonsulfosäure.

D. R. P. 56058. Dr. H. Koch. Darstellung einer Naphtoltrisulfosäure.

P. A. F. 4569*. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung einer Naphtoltrisulfosäure aus δ-Naphtoldisulfosäure.

D. R. P. 51715. Dahl & Co. Darstellung von Naphtolcarbonsulfosäure.

56328. Dr. P. Seidler. Darstellung von Naphtolcarbondisulfosäure.

β-Naphtylaminsulfosäuren.

D. R. P. 44248. } 44249. } Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Trennung von β-Naphtylamin-δ- und -β-monosulfosäure.

43740. L. Cassella & Co. Darstellung von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure (F).

45940. G. C. Zimmer. (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin). Darstellung von β-Phenylnaphtylaminsulfosäure.

53649. The Clayton Aniline Company. Trennung zweier Phenyl-β-naphtylaminsulfosäuren.

α-Naphtylaminsulfosäuren.

P. A. H. 7291*. Dr. R. Hirsch. Darstellung von α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

D. R. P. 56563. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer. Darstellung von α-Naphtylaminmono- und disulfosäure aus naphthionsauren Salzen.

P. A. B. 9514*. } B. 9548. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von α-Naphtylamin-ε-disulfosäure.

C. 2883*. L. Cassella & Co. Darstellung von Oxyäthern des α-Naphtylamins und deren Sulfosäuren.

Dioxynaphtalinsulfosäuren.

D. R. P. 49857. } 50506. } Dr. O. N. Witt (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin). Darstellung von 1,2 Amidooxy- und Dioxynaphtalinsulfosäuren.

53915. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von 2,8 Dioxynaphtalin und einer Nitrosoverbindung daraus.

P. A. D. 4121. Dahl & Co. Darstellung von Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtylamindisulfosäure II.

F. 4153*. } F. 4154*. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Dioxynaphtalinsulfosäuren aus β-Naphtoldi- und -trisulfosäuren.

Naphtylendiamine und Amidonaphtole.

D. R. P. 45549*. } 45788*. } Ewer & Pick. Darstellung von 1.5, 2,6, 2,7 u. 2,8 Naphtylendiaminen.

D. R. P. 47816. } 50142. } Gesellschaft für chem. Industrie in Basel. Darstellung von 2,7 Amidonaphtol und Dimethyl-α-amidonaphtol.

49448. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung von 1,5 Amidonaphtol.

55404. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von 1,8 Amidonaphtol.

53023. } 53076. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren.

No. 50411. Kl. 22. CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER in GRÜNAU bei BERLIN.

Neuerungen in der Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure.

Vom 6. Februar 1889 ab. *Juni 1890 erloschen.*

Ausgelegt d. 3. Juni 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Als Einwirkungstemperatur bei Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure bringt man bisher 80° (Merz, Ber. d. d. ch. Ges. III, S. 196) bis 100° C. (Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, II. Aufl. S. 496) in Anwendung, weil man der Meinung ist, dass das Naphtalin nur in geschmolzenem Zustande von englischer Schwefelsäure angegriffen wird. Um zu reichliche Bildung von β-Säure und Disulfosäure zu vermeiden, ist man hierbei genöthigt, relativ wenig Schwefelsäure (3/4 bis gleiche Theile) anzuwenden, wodurch wiederum ein grosser Theil des Naphtalins, bis 50 %, unangegriffen bleibt. Thatsächlich werden auch dann noch β-Säure in wesentlicher Menge und auch Disulfosäure gebildet, die als Kalksalze schwierig zu entfernen sind.

Erfinder haben nun gefunden, dass sich Naphtalin viel vollständiger schon bei wesentlich niederer Temperatur — selbst bei 15° und darunter — in α-Sulfosäure überführen lässt, wenn man es im feinvertheilten Zustande anwendet und damit dem Angriff der Schwefelsäure eine genügend grosse Oberfläche bietet. Bei so niederer Temperatur bewirkt selbst ein bedeutender Ueberschuss von Schwefelsäure nicht die Bildung von β-Säure oder Disulfosäure.

Eine weitere bisher nicht beobachtete Thatsache, welche das vorliegende Verfahren ermöglicht, besteht darin, dass die Naphtalin-α-sulfosäure, obwohl erst bei 80 bis 85° C. schmelzend und im festen Zustande in starker Schwefelsäure sehr schwer löslich, als Rohsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit in flüssigem Zustande verharrt.

Mit 2 Theilen 66gradiger Schwefelsäure auf 1 Theil Naphtalin ist die Sulfirung nahezu vollständig zu bewirken, doch kann man zur Beschleunigung der Einwirkung auch die 66gradige Säure durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure vor oder während der Operation verstärken. Für gewisse Fälle der Weiterverarbeitung empfiehlt sich die ausschliessliche Anwendung von rauchender Schwefelsäure, die zweckmässig nicht über 15 % Anhydrid enthalten darf und unter guter Kühlung dem Naphtalin allmählich zugesetzt wird, während man bei nicht anhydridhaltiger Säure das Naphtalin portionsweise oder auf einmal der Säure zufügt. Der Gesammtgehalt der rauchenden Säure an Anhydrid allein braucht nach obigem durchaus nicht zur Bildung von Monosulfosäure zu genügen, darf jedoch auch diesen Betrag erreichen.

Bei Anwendung englischer Schwefelsäure ist die Reactionswärme gering, bei 100 proc. oder rauchender beträchtlicher und durch Abkühlung zu mässigen. Andererseits wirkt eine mässige Erwärmung — am besten 60° nicht überschreitend — beschleunigend und verhindert ein vorzeitiges Erstarren.

Verwendet man 66gradige oder nur wenig stärkere Säure, so scheidet sich ein Theil der überschüssig verwendeten Schwefelsäure in einer Verdünnung, welche dem bei der Reaction gebildeten Wasser entspricht, während der Operation ab, sammelt sich nach kurzem Stehen am Boden und kann, da er nur sehr wenig Sulfosäure gelöst enthält, nach Beendigung des Processes oder während desselben entfernt werden. Bei Zusatz von Wasser zur Reactionsmasse kann man eine weitere Menge überschüssiger Schwefelsäure in verdünnterer Form abscheiden, diese enthält aber schon bedeutendere Mengen Sulfosäure in Lösung.

In Bezug auf die Anwendung von rauchender Schwefelsäure sei noch bemerkt, dass man nach dem Vorgange von Armstrong (Chem. Zeit. 1887 S. 380) Naphtalin mittelst rauchender Schwefelsäure bereits bei Tem-

peraturen unter 80° in Disulfosäure übergeführt hat (s. Patent No. 45776).

Wenn man hierbei auch die intermediäre Bildung von Naphtalin-α-sulfosäure annehmen muss, so ist letztere doch nicht isolirt worden; es löst sich vielmehr hierbei das Naphtalin direct zur Disulfosäure, welche in überschüssiger Schwefelsäure viel leichter löslich ist als die α-Monosulfosäure. Armstrong selbst hat letztere nur durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin erhalten (Chem. Zeit. 1886 S. 1431).

Verwendet man übrigens auch eine Menge rauchender Schwefelsäure, welche soviel Anhydrid enthält, als zur Bildung der Monosulfosäure erforderlich ist, so gelingt eine vollständige Sulfirung des Naphtalins zu α-Monosulfosäure nur, wenn man das Naphtalin in fein vertheilter Form in Anwendung bringt, und dies ist eben die wesentliche Bedingung, auf der das vorliegende Verfahren beruht.

Beschreibung des Verfahrens.

In einem eisernen Kessel mit Rührwerk, Wassermantel und unterem Ablasshahn werden 150—200 kg 66grädige Schwefelsäure auf ca. 40° C. erwärmt, darauf 100 kg fein gemahlenes, durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geworfenes Naphtalin zugesetzt, und beides so lange durchgerührt, bis sich alles an der Oberfläche schwimmende Naphtalin gelöst hat, was meist nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall sein wird. Der untere Ablasshahn dient zum zeitweisen oder schliesslichen Ablassen der sich abscheidenden Schwefelsäure, eventuell auch der noch flüssigen Rohsulfosäure. Eine Berührung der flüssigen Reactionsmasse mit erstarrter, etwa noch am Apparat von vorhergehenden Operationen haftender Sulfosäure ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst das Ganze leicht erstarrt und die weitere Einwirkung verhindert wird. Findet aus irgend einer Ursache trotzdem einmal ein vorzeitiges Erstarren statt, so trennt man durch Auflösen in kaltem Wasser die bereits entstandene Sulfosäure von dem noch unangegriffenen Naphtalin, welches man nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in dem ursprünglichen, direct wieder verwendbaren Zustande zurückerhält.

Man kann auch den Process dadurch abkürzen und zu einem continuirlichen machen, dass man das Naphtalin z. B. mit 2 Theilen 66 grädiger Säure in den Kessel bringt, eine bestimmte Stundenzahl rühren, dann absitzen lässt, erst die abgeschiedene Schwefelsäure, dann die gebildete Rohsulfosäure unten abzieht und das in dünner Schicht obenauf schwimmende, noch unzersetzte Naphtalin für die folgende Operation im Kessel lässt.

Man kann in dem Verfahren schwächergrädige Säure, wie 66 grädige oder 100 proc. anwenden oder mit 66 grädiger beginnen und diese während der Operation mit rauchender verstärken. Bei Anwendung von rauchender Säure allein bringt man zuerst das Naphtalin in den Kessel und setzt die Säure allmählich unter Abkühlung hinzu. Ein Ueberschuss von Schwefelsäuremonohydrat beeinträchtigt das Resultat nicht. Alle diese Modifikationen haben nur Einfluss auf die mehr oder weniger schnelle Einwirkung bezw. auf die Ausbeute bei gleicher Einwirkungsdauer.

Man kann ferner, natürlich mit entsprechend etwas anderen Resultaten, feineres, oder auch weniger fein gemahlenes oder auch sublimirtes Naphtalin verwenden, oder das Naphtalin direct mit der Schwefelsäure zusammen vermahlen.

Auch die Einwirkungstemperatur kann zwischen 0 und 80° gewählt werden.

Als wesentliche Bedingungen dieses Verfahrens betrachten Erfinder nur die feine Vertheilung des Naphtalins und die unterhalb des Schmelzpunktes des Naphtalins liegende Einwirkungstemperatur.

Berücksichtigt man, dass bei dem früheren Verfahren ein grosser Theil des Naphtalins unzersetzt bleibt, und die Unreinheit der dabei erhaltenen α-Säure, so besteht der Vortheil dieses Verfahrens demgegenüber darin, dass man ohne Mehraufwand von Material, bei weniger Arbeits- und Brennmaterialverbrauch direct ein viel reineres Product erhält.

Die nach obigem Verfahren dargestellte Rohsäure besteht im Wesentlichen aus Naphtalin-α-Monosulfosäure, ist, soweit nach den bekannten Methoden zu constatiren war, frei von β-Säure und enthält nur noch wenige Procente nicht in Reaction getretenen Naphtalins gelöst. Dieselbe liefert einerseits direct reinere Salze als man bisher erhalten und damit auch ein reineres α-Naphtol; sie ist aber auch vortheilhaft zur Ueberführung

in β-Säure, zur weiteren Sulfurirung bei niederer und höherer Temperatur mittelst rauchender oder englischer Schwefelsäure oder zur Darstellung von Nitro-α-sulfosäure zu verwenden.

Ein noch reineres fast schwefelsäurefreies Ausgangsmaterial für die Weiterverarbeitung erhält man durch Anrühren der krystallinisch erstarrten Rohnaphtalin-α-sulfosäure und Absaugen auf porösen säurebeständigen Platten oder Pressen zwischen säurebeständigen Tüchern. Die reine Naphtalin-α-sulfosäure ist durchaus nicht so zerfliesslich, wie sie die Angaben der chemischen Literatur erscheinen lassen.

Patent-Anspruch:

Die Darstellung von Naphtalin-α-monosulfosäure durch Behandeln von feinvertheiltem Naphtalin mit englischer Schwefelsäure, mit Gemischen von englischer und rauchender Schwefelsäure oder ausschliesslich mit soviel rauchender Schwefelsäure, dass ihr Gesammtgehalt an Anhydrid höchstens 80 Theile auf 128 Theile des angewendeten Naphtalins beträgt, bei Temperaturen unterhalb 70° C.

Das Verfahren unterscheidet sich nicht wesentlich von dem schon lange zur Darstellung von α-Naphtalinsulfosäure angewandten.

No. 48053. Kl. 22. CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER in GRÜNAU bei BERLIN.

Verfahren zur Trennung naphtalindisulfosaurer Salze.

Vom 6. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 4. März 1889. — Ertheilt d. 12. Juni 1889.

Das von Ebert & Merz (Ber. d. d. ch. G., IX, S. 592) und Ebert (Inaug.-Dissertation, Zürich 1876, S. 18) angegebene Verfahren zur Reindarstellung von α-naphtalindisulfosaurem Kalk aus der nach ihrer Vorschrift (Ber. IX, S. 595) erhaltenen Rohsäure ist für die Technik einerseits zu umständlich und liefert andererseits nur schwierig ein Salz, welches vollkommen frei ist sowohl von β-Salz, als auch von dem leichter löslichen Salz der dritten in erheblicher Menge vorhandenen Armstrong'schen Disulfosäure (Ber. XIV, S. 1286) und anderen Nebenproducten.

Neuere Versuche haben ergeben, dass in einer gesättigten Kochsalzlösung:

1. β-naphtalindisulfosaurer Kalk, namentlich wenn einmal abgeschieden, in der Kälte und Wärme nahezu unlöslich ist,
2. α-naphtalindisulfosaurer Kalk in der Kälte ausserordentlich wenig, in der Wärme ziemlich bedeutend,
3. Das Kalksalz der Armstrong'schen Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich löslich ist und nur aus einem relativ kleinen Volumen der Lösung durch Kochsalz allmählich gefällt wird, während die übrigen, namentlich gefärbten Beimengungen durch Kochsalz bei mittlerer Temperatur überhaupt nicht ausgeschieden werden.

Auf diese Beobachtung gründet sich das folgende Verfahren:

Die nach Ebert & Merz aus 200 kg Naphtalin und 1000 kg engl. Schwefelsäure dargestellte Sulfosäure wird in üblicher Weise in das Kalksalz verwandelt und die vom Gyps getrennte Lösung (wenn nöthig durch Eindampfen) auf ca. 3 cbm gebracht, unter gutem Umrühren mit 900 kg Kochsalz versetzt, zum Kochen gebracht und von dem ungelöst bleibenden β-Salz heiss filtrirt. Das aus dem Filtrat beim Erkalten auf ca. 15° als ein dicker Brei feiner Krystallnadeln sich abscheidende α-Salz wird filtrirt und durch scharfes Abpressen möglichst von der Mutterlauge befreit. Das auf diese Weise erhaltene α-Kalksalz liefert, nach bekannter Methode in das Natronsalz übergeführt, ein sehr reines Product, das aus Wasser in schönen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Das Filtrat kann eingedampft werden und liefert nach dem Einengen und der Entfernung des sich dabei in der Wärme ausscheidenden Kochsalzes, welches zu wei-

teren Operationen verwendet wird, beim Erkalten neben noch etwas α-Salz das Salz der Armstrong'schen Säure.

Man kann auch das obige rohe Kalksalz bis auf etwa 1 cbm eindampfen, dann filtrirt man erst heiss von dem nachträglich abgeschiedenen Gyps und β-Kalksalz ab, rührt noch warm 200 kg Kochsalz ein und lässt auf gewöhnliche Temperatur erkalten, filtrirt, presst gut ab und löst die erhaltenen weissen Presskuchen aus dem 7—10fachen Gewicht gesättigter Kochsalzlösung um, indem man ebenfalls heiss von dem ungelöst bleibenden β-Salz filtrirt. Die als Filtrat des α-Salzes resultirende Kochsalzlösung kann mehrmals zu dem gleichen Zwecke Verwendung finden und schliesslich wie oben zur Wiedergewinnung des Kochsalzes und auf diese Weise zum Aussalzen neuer Mengen der rohen Kalksalze dienen.

Die hier angeführten Mengenverhältnisse und Temperaturen müssen bei modificirter Sulfurirung, welche die relativen Mengen der isomeren Disulfosäuren verschiebt, entsprechend abgeändert werden.

Die genannten Säuren lassen sich auch in Form anderer Salze, als Baryt-, Magnesia-, Natronsalze durch Kochsalz (die letzteren beiden weniger gut durch Glaubersalz) trennen. Die beschriebene Trennung durch die Kalksalze ist jedoch bei weitem die vortheilhafteste.

Auch die Anwendung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium bietet gegen diejenige von Kochsalz keine Vortheile.

Patent-Anspruch:

Die Trennung der sogenannten α-Naphtalindisulfosäure aus der nach Ebert & Merz erhaltenen Rohsäure von der sogenannten β-Naphtalindisulfosäure und der bei 160° mit 5 Theilen Schwefelsäure aus Naphtalin ausserdem entstehenden Armstrong'schen Disulfosäure in Form der Kalksalze durch Kochsalz.

Handelt es sich nur um die Gewinnung von α-Naphtalindisulfosäure, so lässt sich die Sulfurirung des Naphtalins (zweckmässiger der β-Naphtalinmonosulfosäure bei 160°) so leiten, dass fast gar keine Armstrong'sche Säure und nur sehr wenig β-Disulfosäure entsteht. Zur Trennung von letzterer ist die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalksalze in Wasser ausreichend.

No. 45229. Kl. 22. EWER & PICK in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtalindisulfosäure, sowie zur Ueberführung derselben in Dioxynaphtalin.

Vom 23. October 1887 ab.

Ausgelegt d. 14. Juni 1888. — Ertheilt d. 26. September 1889.

Wird die bekannte β-Naphtalinsulfosäure einem weiteren Sulfonirungsprocess bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur unterworfen, so entsteht nach der Beobachtung der Erfinder eine Naphtalindisulfosäure, welche mit keiner der bisher beschriebenen Säuren identisch ist. Aus dieser Naphtalindisulfosäure gewinnen sie durch Digeriren derselben mit Alkali bei entsprechenden Temperaturen ein neues Dioxynaphtalin.

Das Verfahren ist folgendes:

Man sulfonirt die freie β-Naphtalinsulfosäure bezw. ein Salz derselben mit soviel rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, dass der Anhydridgehalt der rauchenden Säure gerade genügt, um den Eintritt der zweiten Sulfogruppe zu bedingen. Ein Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure ist nicht schädlich, da Trisulfosäuren nicht gebildet werden. Für die Praxis hat es sich bewährt, 2 Theile 25 proc. rauchender Säure auf 1 Theil Natronsalz anzuwenden; zur Beschleunigung des Processes kann man zum Schluss auf dem Wasserbad erwärmen. Das Wesentliche vorliegender Erfindung besteht darin, dass man auf eine β-Sulfosäure des Naphtalins, welche bekanntlich bei höherer Temperatur gebildet wird, ein Sulfonirungsmittel bei niedriger Temperatur einwirken lässt, um die zweite Substitution in der α-Stellung zu bewirken. Wird die Sulfonirungsmasse mit der Hälfte ihres

Volumens Wasser versetzt, so scheidet sich die freie Sulfosäure bezw. das saure Natronsalz derselben zum grössten Theil krystallinisch ab und kann direct gewonnen werden. Praktischer ist es jedoch, durch Sättigen mit Kalk zunächst das Kalksalz und aus diesem dann in bekannter Weise das Natronsalz darzustellen. Das letztere ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in charakteristischen Nadeln.

Zur Darstellung des entsprechenden Dioxynaphtalins verschmilzt man 1 Theil der neuen Naphtalindisulfosäure bezw. eines Salzes derselben in offenen Gefässen oder unter Wasserzusatz und unter Druck in Autoklaven mit 4—5 Theilen Alkali bei Temperaturen von 220—230° C.

Beim Eintragen der Schmelze in Säure scheidet sich bei grosser Concentration das neue Dioxynaphtalin in weissen Nadeln ab. Der Rest kann durch Ausschütteln mit Aether, Benzol u. s. w. gewonnen werden. Das neue α-β-Dioxynaphtalin krystallisirt aus Benzol in gezähnten Blättchen, welche bei 135,5° schmelzen. Es sublimirt in derselben Krystallform. Das α-β-Dioxynaphtalin wird zur Darstellung von Farbstoffen verwendet.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtalindisulfosäure durch weiteres Sulfoniren von β-Naphtalinmonosulfosäure bei Temperaturen unter 150°.
2. Verfahren zur Darstellung eines Dioxynaphtalins aus dieser Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen derselben mit Alkalien auf 230—350°.

Nach obigem Verfahren bildet sich, wenn auch nicht auschliesslich, 1,6 Naphtalindisulfosäure (H. E. Armstrong und W. P. Wynne, Proc. Chem. Soc. 1886 231, 1889 10), welche durch Nitriren Reduction und Diazotiren in die sogenannte ε-Naphtoldisulfosäure übergeführt werden kann (vergl. D. R. P. 45776, 52724 S. 253, 255). Das entsprechende 1,6 Dioxynaphtalin findet bisher keine technische Verwendung.

PATENTANMELDUNG E. 2619. Kl. 22. EWER & PICK in BERLIN.

Verfahren zur Trennung der Armstrong'schen α_1—α_3-Naphtalindisulfosäure von einer gleichzeitig mit ihr entstehenden isomeren Säure.

Vom 31. October 1889. — Ausgelegt d. 5. Mai 1890. *März 1891 versagt.*

120 kg Naphtalin werden fein gemahlen in 480—500 kg in einem gusseisernen mit Rührwerk versehenen Kessel befindliche rauchende Schwefelsäure (30 % SO_3) eingetragen, wobei durch Abkühlen eine zu hohe Temperatur vermieden werden muss. Nach erfolgter Lösung wird kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen, aufgekocht und mit Kalkmilch bis zur grade eintretenden alkalischen Reaction versetzt. Die vom Gyps abfiltrirten Kalksalze werden durch Potasche oder Soda umgesetzt und nach Abscheidung der Kreide bis zu 28° B. eingedampft, dann ohne zu filtriren erkalten gelassen. Die als neutrales Alkalisalz sich abscheidende Armstrong'sche Säure wird durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, welche das Natriumsalz einer nicht krystallisirenden isomeren Säure enthält, welches durch Eindampfen zur Trockne in Krusten gewonnen wird.

Eine zweite Trennungsart besteht in dem Eingiessen der Sulfurirungsmasse in 3 bis 4 Theile Wasser. Die Armstrong'sche Säure scheidet sich hierbei quantitativ ab.

Eine dritte Methode beruht auf der Ueberführung der Armstrong'schen Säure in das saure Natronsalz, welches sich beim Eingiessen der Sulfurirungsmasse in Kochsalz oder Glaubersalzlösung abscheidet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Trennung der beiden durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder auf dem Wasserbade bei Temperaturen unter 100° erhaltenen Naphtalindisulfosäuren darin bestehend, dass

man aus dem Sulfurirungsgemisch durch Wasser oder Lösungen von Kalium- oder Natriumsalzen die Armstrong'sche Säure als freie Säure oder als saures Alkalisalz ausfällt oder aber das Gemisch der beiden Alkalisalze soweit eindampft, dass alle Armstrong'sche Säure als neutrales Natrium- oder Kaliumsalz auskrystallisirt.

No. 45221. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtolmonosulfosäure F.

Zusatz zu No. 42112 vom 22. September 1886.

Vom 4. Juni 1887 ab.

Ausgelegt d. 21. Juni 1888. — Ertheilt d. 26. September 1888.

Wendet man das im Hauptpatent geschützte Verfahren zur Erzeugung der β-Naphtolmonosulfosäure F auf das Rohgemisch der Naphtalindisulfosäuren an, wie es beim Sulfuriren von Naphtalin gewonnen wird, so erhält man die β-Naphtolmonosulfosäure F neben der Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure. Die beiden Säuren lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze von einander trennen; von praktischer Bedeutung ist hauptsächlich die Trennung der Natronsalze.

Beispiel: 130 kg des Rohgemisches der beim Sulfuriren von Naphtalin entstehenden Disulfosäuren werden mit 35 kg Natronhydrat 180 l Wasser und 40 kg Kochsalz im Autoklaven 16 Stunden auf 240—270° C. erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt; sie bestehen aus schwefligsaurem Natron und dem basischen Natronsalz der Schaeffer'schen Säure; die alkalische Mutterlauge enthält hauptsächlich das basische Natronsalz der Naphtolmonosulfosäure F; man säuert an und erhält durch Fällen mit Kochsalz das β-naphtol-F-monosulfosaure Natron. Oder es wird das wie oben erhaltene Reactionsproduct in 500 l Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Salzsäure ausgetrieben und die kochende Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt. Nach kurzem Stehen filtrirt man die siedende Lösung. Hierbei bleibt das Natronsalz der Schaeffer'schen Säure fast vollständig zurück, während nach dem Erkalten aus dem Filtrat β-naphtol-F-monosulfosaures Natron krystallisirt.

Patent-Anspruch:

Ersatz der α-Naphtalindisulfosäure des Patentes No. 42112 durch das beim Sulfuriren des Naphtalins entstehende Gemisch von Naphtalindisulfosäuren und Trennung der beim Verschmelzen dieses Gemisches mit Natronhydrat entstehenden β-Naphtolsulfosäuren durch fractionirte Fällung der basischen oder neutralen Natronsalze.

Vergl. D. R. P. 42112 B. I. S. 376.

No. 44070. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung einer neuen Disulfosäure des β-Naphtols.

Vom 15. März 1887 ab.

Ausgelegt d. 5. März 1888. — Ertheilt d. 13. Juni 1888.

Die in dem Patent No. 42112 beschriebene neue β-Naphtolmonosulfosäure F geht bei weiterem Sulfuriren in eine neue Disulfosäure über, β-Naphtol-δ-disulfosäure genannt. Die Darstellung derselben geschieht auf folgende Weise:

50 kg F-naphtolmonosulfosaures Natron werden in 100 kg 66 proc. Schwefelsäure

von 120—140° C. eingetragen und die Temperatur so lange auf 120° gehalten, bis eine Probe des Reactionsgemisches mit Diazonaphtalin ein Bordeauxroth liefert, welches blaustichiger als das bekannte Bordeaux B färbt. Die Operation dauert etwa 12 Stunden. Statt der 66 proc. Schwefelsäure können schwächere Säuren verwendet werden. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure und anderer Sulfurirungsmittel (Pyrosulfat etc.) ist die Temperatur etwas niedriger zu halten und die Sulfurirung schneller beendet.

Die mit Wasser verdünnte Schmelze wird mit Kalk abgestumpft, abfiltrirt und im Filtrat das Kalksalz mittelst Soda in das Natriumsalz umgewandelt. Letzteres ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung desselben fluorescirt grün. Man kann die Lösung unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden.

Will man jedoch die Säure in Form einer reinen Verbindung abscheiden, so bedient man sich hierzu am besten des Bariumsalzes, welches in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbarium, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgeschiedene gelblich weisse Barytsalz ab. Die Säuren des Patentes No. 3229 entstehen beim Sulfuriren der F-Säure nicht.

Gegenüber der R-Säure des Patentes No. 3229 weist die δ-Säure dieselben Unterschiede auf wie die F-Naphtolmonosulfosäure gegenüber der Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

Mit Diazonaphtalin und δ-Säure z. B. erhält man einen violetten, krystallinischen Niederschlag, während Diazonaphtalin mit R-Säure einen braunrothen, voluminösen Niederschlag liefert.

Die sogenannte G-Säure des Patentes No. 3228 (in reinem Zustande γ-Säure) vereinigt sich mit Diazonaphtalin bekanntlich in wässeriger Lösung nicht.

Ferner ist das Bariumsalz der δ-Säure in der 185fachen Menge kochenden Wasser löslich und krystallisirt in kleinen Prismen von der Zusammensetzung:

$$C_{10}H_5 \overset{OH}{\underset{(SO_3)_2}{}} Ba + 2^1/_2 H_2O,$$

während das Bariumsalz der R-Säure sich in 12 Theilen kochenden Wassers löst und mit $6H_2O$ krystallisirt.

Die δ-Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu einer Reihe werthvoller Azofarbstoffe, deren Farbentöne bläulicher und reiner als diejenigen der entsprechenden R-Farbstoffe des Patentes No. 3229 sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure durch Sulfuriren der F-Naphtolmonosulfosäure bei Temperaturen von ca. 90—160° C.

No. 44089. Kl. 22. LEIPZIGER ANILINFABRIK BEYER & KEGEL in LINDENAU-LEIPZIG.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetraazoverbindung der Metaamidodiphensäure.

Zusatz zum Patent No. 41819 vom 5. October 1886.

Vom 26. Februar 1887 ab. *Februar 1890 erloschen.*

Ausgegeben d. 26. Juni 1888.

Der nach Beispiel II. des Hauptpatentes erhaltene congorothähnliche Farbstoff lässt sich weiter diazotiren und die Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser in den Farbstoff der α-Naphtol-α-monosulfosäure umwandeln, im Sinne des Patentes No. 28820. Man erhält einen blaurothen, auf Wolle im sauren Bade anziehenden Farbstoff.

Beispiel: Der aus 10 kg Metadiamidodiphensäure und Naphtionsäure erhaltene Farbstoff wird in Wasser gelöst durch Eiszusatz auf 5° abgekühlt und mit 16,5 kg Salzsäure gefällt. Die voluminös ausgeschiedene Farbstoffsäure wird mit Leichtigkeit durch eine Lösung von 5,2 kg Nitrit diazotirt. Nach 5—6stündigem Stehen wird

aufgekocht, ammoniakalisch gemacht und ausgesalzen.

Ersetzt man im Beispiel III. des Hauptpatentes das Diphenylamin durch die äquivalente Menge einer tertiären Base, wie z. B. Dimethylanilin, so entstehen Baumwolle im alkalischen Bade gelbroth färbende Farbstoffe. Die Reaction tritt hier nicht so heftig ein und kann ohne Kühlung vorgenommen werden.

Wird im Beispiel I. des Hauptpatentes das naphtoldisulfosaure Natron durch die äquivalente Menge salicylsaures Natron ersetzt, so entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade gelbfärbender Farbstoff.

Patent-Ansprüche:

1. Verwandlung des Naphtionsäurefarbstoffes in den der α-Naphtol-α-monosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.
2. Vereinigung der Tetrazodiphenyldicarbonsäure mit 2 Molecülen Dimethylanilin und 2 Molecülen Salicylsäure.

No. 53343. Dr. PAUL SEIDLER in HUDDERSFIELD (ENGLAND).

Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtolcarbonsulfosäure.

Erloschen November 1890.

Vom 21. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 17. März 1890. — Ertheilt d. 23. Juli 1890.

Während von der einen der beiden bisher bekannten β-Naphtolcarbonsäuren (β-Oxynaphtoësäuren) bereits Sulfosäuren erhalten worden sind (s. Patentschrift No. 22 707), ist es dagegen bis jetzt nicht gelungen, die β-Naphtolcarbonsäure des Patentes No. 31 240 in Sulfosäuren überzuführen. In der Patentschrift No. 38802 wird zwar von „Sulfurirungsproducten" der β-Oxynaphtoësäure gesprochen, nach den an genannter Stelle gemachten Angaben ist es aber nur möglich, Sulfosäuren der in der Patentschrift No. 22 707 erwähnten β-Naphtolcarbonsäure, nicht aber solche des isomeren Körpers des Patentes No. 31 240 darzustellen, da letzterer durch Erhitzen mit 2—5 Theilen Schwefelsäure bis zu 150° C. unter Abspaltung seiner Carboxylgruppe in β-Naphtolsulfosäuren übergeführt wird. Durch Behandeln mit gewöhnlicher Schwefelsäure (66° B.) lassen sich aus der β-Naphtolcarbonsäure des Patentes No. 31240 Sulfosäuren überhaupt nicht erhalten; es ist hierzu vielmehr die Anwendung von anhydridhaltiger (rauchender Schwefelsäure) erforderlich, welche auch durch in geeigneter Weise anzuwendendes Schwefelsäureanhydrid bezw. Schwefelsäuremonochlorhydrin ersetzt werden kann. Es ist ferner erforderlich, die Sulfurirung bei niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen, da schon bei einer Temperatur des Sulfurirungsgemisches von etwa 50° C die oben erwähnte Kohlensäureabspaltung beginnt. Letztere wird mit steigender Temperatur eine raschere und bedarf zu völliger Vollendung kaum einer Erwärmung auf 60—70° C.

Beispiel: 10 kg fein gepulverte, vollkommen trockene β-Naphtolcarbonsäure werden allmählich und unter guter Abkühlung in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt eingerührt, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur des Sulfurirungsgemisches nicht über 20—25° steigt. Nach erfolgter Auflösung der Naphtolcarbonsäure bringt man das Gemenge kurze Zeit auf etwa 40° C., vermeidet jedoch stärkeres Erwärmen. Das erkaltete Reactionsproduct wird in etwa 400 l kaltes Wasser langsam eingegossen. Aus der entstehenden Lösung krystallisirt nach einiger Zeit die β-Naphtolcarbonmonosulfosäure in feinen Nadeln heraus. Durch Auflösen in kaltem Wasser, Filtriren der Lösung und Wiederausfällen vermittelst concentrirter Salzsäure kann sie gereinigt werden.

Die so erhaltene β-Naphtolcarbonsulfosäure spaltet schon beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung auf ca. 60° C. Kohlensäure ab und geht in die Schaeffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure über. Ebenso verhalten sich ihre Salze, welche dabei die

entsprechenden Salze der genannten Naphtolsulfosäure liefern.

Die β-Naphtolcarbonsulfosäure dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Patent-Anspruch:

Das Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtolcarbonmonosulfosäure, darin bestehend, dass die β-Naphtolcarbonsäure des Patentes No. 31 240 mit rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäuremonochlorhydrin bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur der β-Naphtolcarbonmonosulfosäure behandelt wird.

No. 50077. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Thionaphtolsulfosäuren.

Vom 5. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 25. Juli 1889. — Ertheilt d. 5. November 1889.

Schwefel lässt sich leicht in die Sulfosäuren des α- und β-Naphtols einführen. Je nach den Bedingungen, unter welchen man arbeitet, erhält man verschiedene Producte.

Behandelt man wässerige Lösungen von Schwefelalkalien bei höherer Temperatur unter Druck mit den Salzen der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure, so entsteht eine Verbindung, welche als Thionaphtolsulfosäure A bezeichnet werden soll. Davon vollständig verschieden ist eine Substanz, Thionaphtolsulfosäure B genannt, welche entsteht, wenn alkalische Lösungen von Schaeffer'scher β-Naphtolsulfosäure mit Schwefel gekocht werden.

Thionaphtolsulfosäure A.

9 kg Schwefel werden mit 7 kg Aetznatron und 40 kg Wasser bis zur Lösung gekocht. Letztere wird sodann im Autoclaven mit 36 kg des sauren Natronsalzes der Schaeffer'schen Säure 12 Stunden auf ca. 200° erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann in 500 l heissem Wasser gelöst und angesäuert, hierauf die Lösung von geringen Mengen ausgeschiedenen Schwefels abfiltrirt und mit festem Kochsalz versetzt, wobei sich das Natronsalz der Thiosulfosäure in Form ockergelber, krystallinischer Flocken abscheidet.

Das so erhaltene Natronsalz der Thionaphtolsulfosäure A. ist leicht in Wasser löslich. Aus dieser Lösung wird es durch Kochsalz in gelben Flocken abgeschieden. Es löst sich auch in heissem Alkohol und wird daraus beim Erkalten als eine feurig rothgelbe amorphe Masse erhalten. Salpetrige Säure wirkt zum Unterschied von der Schaeffer'schen Säure nicht darauf ein. Diazoverbindungen liefern mit der neuen Säure Farbstoffe, welche sich wesentlich von den Farbstoffen aus der Schaeffer'schen Säure unterscheiden, indem sie viel blauere und braunere Nüancen liefern.

Thionaphtolsulfosäure B.

5,5 kg des sauren Natronsalzes der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure werden in 15 kg Wasser gelöst und mit 4,8 kg Natronlauge von 40° B. zum Kochen erhitzt. In die siedende Flüssigkeit trägt man nach und nach 3,4 kg fein gepulverten Schwefel unter Umrühren ein. Der Schwefel löst sich ziemlich rasch auf. Man erhält das Gemenge noch eine Zeit lang im Sieden, setzt dann Wasser zu, lässt erkalten und filtrirt den etwa abgeschiedenen Schwefel ab. Die Lösung säuert man mit Salzsäure an, kocht, filtrirt von dem abgeschiedenen Schwefel ab und versetzt das Filtrat mit Kochsalz, wobei sich das Natronsalz der neuen Thiosulfosäure nach dem Erkalten als weisslichgelbe Masse abscheidet. Dasselbe wird durch Wiederauflösen in Wasser und Versetzen mit Kochsalz gereinigt.

Das so erhaltene Natronsalz der Thionaphtolsulfosäure B ist sehr leicht in Wasser löslich.

Die mit Diazoverbindungen daraus erhaltenen Farbstoffe sind nicht allein gelber als die entsprechenden Verbindungen aus der Thionaphtolsulfosäure A, sondern auch gelber als die analogen Azofarbstoffe aus der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure.

Charakteristisches Verhalten der Thio-β-naphtolsulfosäuren A und B und der β-Naphtolsulfosäure von Schaeffer.

	Schaeffer'sche Säure.	Thio-β-naphtolsulfosäure A.	Thio-β-naphtolsulfosäure B.
1. Löslichkeit der Natronsalze in Wasser.	In Wasser klar und farblos löslich.	In Wasser mit gelbbrauner Farbe trübe löslich.	In Wasser mit schwach gelber Farbe fast klar löslich.
2. Verhalten der Natronsalze gegen conc. Salzsäure.	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1:40 bringt das gleiche Volumen conc. Salzsäure keinen Niederschlag hervor	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1:40 wird durch das gleiche Volumen conc. Salzsäure ein brauner flockiger Niederschlag hervorgebracht.	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1:40 wird durch das gleiche Volumen conc. Salzsäure keine Fällung hervorgerufen.
3. Verhalten der Natronsalze gegen essigsaures Natrium und essigsaures Blei.	Setzt man essigsaures Natron zu der Lösung des Natronsalzes und hierauf eine Lösung von essigsaurem Blei, so fällt bereits in der Kälte ein schwer sich absetzender Niederschlag aus, der beim Kochen dicht wird.	Fügt man zur Lösung des Natronsalzes in Wasser (1:40) eine Lösung von essigsaurem Natrium und hierauf einige Tropfen von essigsaurer Bleilösung (1:10) (grosser Ueberschuss salzt aus), so findet keine Fällung statt; beim Erwärmen tritt eine nur sehr geringe Trübung ein.	Essigsaures Natron bringt beim vorsichtigen Zusatz zur Lösung des Natronsalzes einen geringen, im Ueberschuss sich lösenden Niederschlag hervor. Wenige Tropfen essigsaurer Bleilösung erzeugen in der Kälte keinen Niederschlag; beim Erwärmen dieser Lösung fällt ein gelblicher flockiger Niederschlag aus.
4. Verhalten der Natronsalze gegen Quecksilberchlorid.	Kein Niederschlag, weder in der Kälte, noch in der Wärme.	Weder in der Kälte, noch beim Erwärmen tritt Niederschlag ein.	Fügt man zur Lösung des Natronsalzes (1:40) etwas Quecksilberchloridlösung, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag; beim Kochen fällt ein gelblicher amorpher Niederschlag aus.
5. Verhalten der Bariumsalze gegen verdünnten Alkohol.	In einer verdünnten wässerigen Lösung des Bariumsalzes erzeugt Alkohol keinen Niederschlag.	Alkohol fällt aus der verdünnten Lösung des Bariumsalzes einen gelben Niederschlag.	Die verdünnte Lösung des Bariumsalzes wird durch Alkohol nicht gefällt.
6. Verhalten gegen salpetersaures Kupfer.	Schwer lösliche silberglänzende Blättchen.	Kein Niederschlag.	Kein Niederschlag.
7. Verhalten gegen Salpetersäure.	Tief rothe Färbung; bei genügender Concentration fallen bronceglänzende Krystalle aus.	Gelblich braune Färbung ohne Niederschlag.	Gelbbraune Färbung ohne Niederschlag.
8. Verhalten gegen salpetrige Säure.	Tief braungefärbte Lösung aus der sich broncegefärbte Häutchen abscheiden.	Gelbe Lösung ohne Ausscheidung.	Orangegelbe Lösung ohne Ausscheidung.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thiosulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure A, darin bestehend, dass Salze der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure unter Druck mit Schwefelalkalien erhitzt werden.
2. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thiosulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure B, darin bestehend, dass alkalische Lösungen der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure mit Schwefel gekocht werden.

Thionaphtolsulfosäuren scheinen bisher noch keine technische Verwendung gefunden zu haben.

No. 50613. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure.

Zusatz zu No. 50077 vom 5. Februar 1889.

Vom 13. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 12. August 1889. — Ertheilt d. 25. December 1889.

Bei dem weiteren Verfolg der in der Patentschrift No. 50077 beschriebenen Reaction wurde eine neue Thionaphtolsulfosäure durch Erhitzen der α-Naphtolsulfosäure (aus Naphtionsäure) mit Schwefel und Alkali erhalten. Dieselbe wird als Thionaphtolsulfosäure C bezeichnet.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man in derselben Weise wie bei der Herstellung der Thionaphtolsulfosäure B., indem man nämlich 5,5 kg des Natronsalzes der α-Naphtolsulfosäure aus Naphtionsäure in 50 l Wasser auflöst, mit 4,8 kg Natronlauge von 40° B. versetzt und dieses Gemenge zum Kochen erhitzt. Man trägt sodann 2,5 kg fein gepulverten Schwefel in die siedende Flüssigkeit ein, wobei sich der Schwefel rasch auflöst. Die weitere Verarbeitung geschieht so, wie sie für die Thionaphtolsulfosäure B. im Haupt-Patent angegeben ist.

Zur Charakterisirung der Thionaphtolsulfosäure C. und deren Salze möge Folgendes dienen:

Die freie Säure konnte bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten werden. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und scheiden sich auf Zusatz von Kochsalz zu deren Lösungen in Form von schleimigen, gelblich weissen Flocken aus. Das Natronsalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das für die Thionaphtolsulfosäure C. charakteristische Bariumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbarium zu einer stark verdünnten schwach angesäuerten Lösung des Natriumsalzes in grauweissen Flocken aus. (Aus α-naphtolsulfosaurem Natron wird unter denselben Bedingungen kein Niederschlag erhalten). Das Bariumsalz ist nach dem Trocknen selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich, während α-naphtolsulfosaures Barium sich leicht in Wasser löst. Auf Zusatz von Alkalien, am besten von Ammoniak, geht jedoch das Barytsalz der Thionaphtolsulfosäure leicht mit gelber Farbe in Lösung, scheidet sich aber beim Hinzufügen einer Säure beim Erkalten wieder aus.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Zusammensetzung der Thionaphtolsulfosäure bezw. deren Salze mit Genauigkeit festzustellen, da deren Salze nicht krystallisiren und sich überdies beim versuchten Umkrystallisiren unter Abscheidung von Schwefel zersetzen. Der bei der Analyse gefundene Schwefelgehalt des Natriumsalzes entsprach dem Verhältniss von 1 Atom Schwefel auf 2 Molecüle α-Naphtolsulfosäure.

Wird die Thionaphtolsulfosäure C. mit überschüssigem Alkali längere Zeit gekocht oder bei höherer Temperatur unter Druck erhitzt, so wird sie unter Abspaltung der Sulfogruppe in dasjenige Thio-α-naphtol umgewandelt, welches auch direct durch Behandeln von α-Naphtol mit Schwefel erhalten wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure C., darin bestehend, dass man α-Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure mit Alkali und Schwefel erhitzt.

No. 46307. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol-α-monosulfosäure aus Naphthionsäure.

Vom 16. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 17. September 1888. — Ertheilt d. 26. December 1888.

Es hat sich gezeigt, dass die Amidogruppe der Naphthionsäure durch Behandlung mit Alkali bei hoher Temperatur durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

$$C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}[\alpha]\,SO_3Na\\ [\alpha]\,NH_2\end{array}\right. + Na\,OH$$

$$= C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}[\alpha]\,SO_3Na\\ [\alpha]\,O\,Na\end{array}\right. + NH_3$$

Diese Umwandlung kann durch Schmelzen eines Salzes der Naphthionsäure oder durch Erhitzen des betreffenden Salzes mit Alkalilauge unter Druck geschehen.

Beispiel: 100 kg krystallisirtes Naphthionsalz und 100 kg Natronlauge von 50 pCt. Na OH werden im Autoclaven 8—10 Stunden auf 240—260° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wird die stark nach Ammoniak riechende Krystallmasse in 750 l heissem Wasser gelöst, das Ammoniak durch Kochen vertrieben und die alkalische Lösung des α-naphtolsulfosauren Natriums mit Salzsäure neutralisirt.

Die Lösung kann nun entweder direct zur Farbstofffabrikation benutzt werden, oder es wird durch Sättigen mit Kochsalz das in Salzlösung schwer lösliche saure Natriumsalz der α-Naphtolsulfosäure in weissen krystallinischen Massen abgeschieden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol-α-sulfosäure aus Naphthionsäure durch Schmelzen der Salze der letzteren mit Alkali oder durch Erhitzen dieser Salze mit Alkalilauge unter Druck bei Temperaturen über 200°.

PATENTANMELDUNG B. 10457. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtolmonosulfosäure.

Vom 3. Mai 1890. — Ausgelegt d. 22. September 1890.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass aus der β-Naphtylamindisulfosäure G (D. R. P. 27378) Amido-G-Säure (Witt; Berl. Ber. 21. 3487) durch Eliminiren der Amidogruppe und Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl eine neue α-Naphtolmonosulfosäure entsteht. Es ist hierbei gleichgültig, in welcher Reihenfolge diese Operationen vorgenommen werden; man verfährt entweder so, dass man die Diazoverbindung der Amido-G-Säure durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so entstandene Naphtalindisulfosäure (1,3) mit Aetzalkalien bei Temperaturen von 200—220° verschmilzt, oder man stellt zunächst nach Angaben der Anmeldung F. 4328 durch Verschmelzen der Amido-G-Säure mit Aetzalkalien die Amidonaphtolsulfosäure dar, verwandelt dieselbe in ihre Diazoverbindung und zersetzt letztere durch Kochen mit Alkohol. Die neue Naphtolsulfosäure enthält die substituirenden Gruppen in der Stellung 1,3 und ist ein Derivat des α-Naphtols. Sie wird daher als α-Naphtolmonosulfosäure bezeichnet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Ueberführung von β-Naphtylamindisulfosäure G des D. R. P. 37378 in α-Naphtolmonosulfosäure (1,3), darin bestehend, dass entweder die Diazoverbindung der genannten Amidosäure durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so entstehende Naphtalindisulfosäure 1,3 mit Aetzalkalien bei Temperaturen von 200—220° C. verschmolzen wird, oder die β-Naphtylamindisulfosäure G durch Verschmelzen mit Alkali nach Massgabe der Patentanmeldung F. 4328 in Amidonaphtolmonosulfosäure G umgewandelt, diese in ihre Diazoverbindung übergeführt und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt wird.

Vergl. Armstrong und Wynne, Proc. Chem. Soc. 1890 S. 13. Azoderivate dieser Säure scheinen bisher nicht in den Handel zu kommen. Eine Untersuchung der β-Naphtylamindisulfosäure veröffentlichte Forsling, Ber. XXI 3495.

No. 45776. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoldisulfosäure.

Vom 16. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 16. Juli 1888. — Ertheilt d. 7. November 1888.

Wird die aus Naphtalin und Schwefelsäuremonochlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte rohe Naphtalindisulfosäure nitrirt, so entstehen zwei isomere Nitronaphtalindisulfosäuren. Durch Reduction des Gemisches derselben bildet sich ein Gemenge von zwei isomeren Amidonaphtalindisulfosäuren, welches sich durch Ueberführung der letzteren in die Natronsalze und Krystallisation dieser Salze aus Wasser trennen lässt.

Die das schwerer lösliche, auskrystallisirende Salz bildende Säure ist identisch mit der nach Patent No. 40571 herstellbaren Naphtylamindisulfosäure, welche in der Patentschrift No. 43125 als α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure bezeichnet worden ist.

Diejenige Säure, deren neutrales Natronsalz in Lösung bleibt, ist eine neue Amidonaphtalindisulfosäure. Während nun die in der Patentschrift No. 40571 beschriebene Säure bei Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe die sogenannte Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure liefert, geht die neue Amidonaphtalindisulfosäure bei derselben Reaction in eine neue Naphtoldisulfosäure über.

Zur Darstellung derselben verfährt man in folgender Weise:

20 kg Naphtalin werden unter Umrühren und Kühlung allmählich mit 100 kg rauchender Schwefelsäure von 23 % Anhydridgehalt versetzt, wobei das Naphtalin sich nach und nach auflöst. In diese Lösung, welche gut mit Eis gekühlt sein muss, lässt man sodann unter sorgfältigem Umrühren 14 kg starke Salpetersäure (45° B.) einlaufen. Nach Beendigung der Reaction wird das erhaltene Product in 1000 l Wasser eingetragen und mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung der Kalksalze der Nitronaphtalindisulfosäuren wird hierauf etwas eingedampft und alsdann mit Schwefelsäure und Eisen reducirt. Sobald die Reduction erfolgt ist, wird zur Entfernung des Eisens Kalkmilch hinzugefügt, wobei die Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäuren in Lösung gehen.

Man filtrirt und setzt die im Filtrat befindlichen Kalksalze mit Soda in die Natronsalze um und dampft diese bis zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Natronsalz der in der Patentschrift No. 40571 erwähnten Amidonaphtalindisulfosäure aus. Nach dem Abfiltriren der letzteren versetzt man die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, worauf sich das saure Natronsalz der neuen Naphtylamindisulfosäure abscheidet.

Um dasselbe in reinem Zustande herzustellen, wird es in 5 Theilen heissem Wasser gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält es beim Erkalten in

langen prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_5 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H + H_2O; \\ SO_3Na \end{cases}$$

durch Destillation mit Kalk wird es unter Abspaltung von α-Naphtylamin zerlegt.

Zur Umwandlung der neuen α-Amidonaphtalindisulfosäure in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure wird die erstere zunächst in ihre Diazoverbindung übergeführt, welche sich hierbei in schwer löslichen farblosen Nadeln abscheidet. Nach dem Abfiltriren und Abpressen werden diese mit Wasser angeschlämmt und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gekocht. Nachdem die Ueberführung beendet ist, neutralisirt man mit Kalk, filtrirt den Gyps ab und setzt das in Lösung befindliche Kalksalz der neuen Naphtoldisulfosäure mit Soda um. Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung des Natronsalzes wird hierauf zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in langen farblosen Prismen ab, zum Unterschiede von der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure, deren Natronsalz in Blättern krystallisirt.

Das letztere enthält ein Molecül Krystallwasser, während das entsprechende Salz der neuen Säure mit 6 Molecülen Wasser krystallisirt.

Charakteristisch ist auch das Verhalten der neuen α-Naphtoldisulfosäure gegen Salpetersäure. Während nämlich die Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure hierdurch beim Erwärmen in das schwer lösliche, sich abscheidende Brillantgelb glatt übergeht, wird aus der neuen Säure durch Salpetersäure keine Abscheidung erhalten, sondern die Säure wird mit Leichtigkeit in Oxydationsproducte umgewandelt.

Die neue Säure unterscheidet sich aber auch bezüglich ihres Verhaltens gegen Salpetersäure von der dritten bis jetzt bekannten α-Naphtoldisulfosäure, deren Darstellung in der Patentschrift No. 32291 angegeben ist. Letztere, welche wahrscheinlich ein Gemenge von zwei isomeren Verbindungen ist, liefert nämlich mit Salpetersäure ein Gemenge von Dinitronaphtol und Dinitronaphtolsulfosäure der Patentschrift No. 10785.

Ferner unterscheidet sich die neue α-Naphtoldisulfosäure von den isomeren Säuren der Patentschriften No. 32291 und No. 40571 sehr erheblich dadurch, dass sie mit Diazobenzol und Diazonaphtalin Farbstoffe bildet, deren Reactionen von denen der isomeren Farbstoffe abweichend sind. Dieses Verhalten geht aus folgender Tabelle hervor:

mit	Lösung des Farbstoffes, der Säure aus α-Naphtol	Lösung des Farbstoffes der Säure der Patentschrift No. 40571	Lösung des Farbstoffes der neuen Säure
Diazobenzol	alkalisch: orange, mit Essigsäure: roth	alkalisch: roth, mit Essigsäure: gelber	alkalisch: orange, mit Essigsäure: keine Veränderung
Diazonaphtalin	alkalisch: roth, mit Essigsäure: braun	alkalisch: blauroth mit Essigsäure: blauroth	alkalisch: blauroth mit Essigsäure: blauroth

Die neue Naphtoldisulfosäure ist ferner dadurch charakterisirt, dass sie mit Tetrazoverbindungen des Diphenyls, Ditolyls, Stilbens u. s. w. Farbstoffe liefert, welche direct Baumwolle im Seifenbade färben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoldisulfosäure durch Nitriren der aus Naphtalin und Schwefelsäuremonochlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure erhaltenen rohen Naphtalindisulfosäure, Reduction der dabei entstehenden beiden isomeren Nitronaphtalindisulfosäuren, Trennung der Amidosäuren durch die Natronsalze und Umwandlung der das leicht lösliche Natronsalz bildenden Säure in die Naphtoldisulfosäure.

A. P. 405938 (M. Andresen A. to Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin).

E. P. 1888 No. 4625, 5910. Fr. P. 189712, vergl. auch 176718.

Verfährt man beim Sulfuriren von Naphtalin nach den Angaben der Patentschrift, so bildet sich ein Gemisch von ca. 1/3 Naphtalindisulfosäure 1,5 und 2/3 Naphtalindisulfosäure 1,6. Letztere liefert beim Nitriren und darauf folgender Reduction ungefähr gleiche Theile α- und β-Naphtylamindisulfosäure, erstere α-Naphtylamindisulfosäure S, welche durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Natronsalze von einander getrennt werden müssen. Praktischer scheint das Verfahren des folgenden Patents 52724 auch hinsichtlich der Darstellung der 1,6 Naphtalindisulfosäure, die offenbar am besten durch möglichst kaltes Sulfuriren von β-Naphtalinmonosulfosäure entsteht.

Ueber die Eigenschaften dieser wichtigen α-Naphtol-ε-disulfosäure machte A. Bernthsen nähere Angaben, Ber XXII 3327. Bezüglich ihrer Constitution 1, 3, 8. Vergl. Armstrong und Wynne, Proc. Chem. Soc. 1890 S. 125 und Einleitung S. 234.

No. 52724. Kl. 22. EWER & PICK in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer Naphtosultonsulfosäure.

Vom 16. September 1888 ab.

Ausgelegt d. 28. Januar 1889. — Ertheilt d. 4. Juni 1890.

Wie in der Patentschrift No. 45229 angegeben ist, erhält man durch Sulfurirung der β-Naphtalinsulfosäure bei mässigen Temperaturen eine wohlcharakterisirte αβ-Naphtalindisulfosäure. Durch Nitriren dieser neuen Disulfosäure gewinnt man eine entsprechende Nitrosulfosäure, welche als Ausgangsmaterial für die Erzeugung der Naphtylamindisulfosäure ε, sowie einer neuen Naphtosultonsulfosäure (Naphtosultonsulfosäure ε) dient.

Nitrosäure.

Zur Ausführung der Nitrirung der αβ-Naphtalindisulfosäure kann man die Salze derselben der Einwirkung von Salpetersäure aussetzen, oder aber in die direct erhaltene Sulfurirungsmasse die theoretische Menge Salpetersäure einführen.

Folgende Vorschrift hat sich praktisch bewährt:

50 kg β-naphtalinmonosulfosaures Natron trägt man in die 2,5—3 fache Menge rauchender Schwefelsäure von ca. 20 pCt. Anhydridgehalt ein und beendigt die Sulfurirung auf dem Wasserbad. Hierauf werden in die auf etwa 10—15° abgekühlte Masse 22 1/2 kg rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) eingetragen, wobei die Temperatur jedoch nicht über 20—25° steigen darf. Die Nitrirung ist nach etwa zweistündigem Stehen als beendet anzusehen.

Die Nitrosäure kann durch Behandeln der Masse mit Kalk, Abfiltriren und Versetzen mit Soda oder Pottasche in gewöhnlicher Weise gewonnen oder auch durch Fällen der verdünnten Sulfurirungsmasse mit Kochsalz, besser noch durch Uebersättigen derselben mit Kalilauge, als Natron- oder Kalisalz isolirt werden.

Die Alkalisalze der Nitrosäuren krystallisiren gut. Das Kalisalz ist in Wasser verhältnissmässig schwer löslich; in kalter verdünnter Kalilauge ist es fast unlöslich. Es krystallisirt aus Wasser in feinen gelben Nädelchen; die gleiche Form nimmt das leichter lösliche Natronsalz bei der Krystallisation an.

Amidosäure.

Durch Behandeln dieser Nitrosäure mit Reductionsmitteln erhält man die Naphtylamindisulfosäure ε. Zur technischen Gewinnung der Amidosäure verdünnt man die Nitrirungsmasse mit dem 5—10 fachen Volum Wasser, neutralisirt einen Theil der Schwefelsäure durch Kalkmilch, filtrirt vom Gips ab und trägt die nöthige Menge Eisenfeilspähne oder Zinkstaub ein. Nach beendigter Reduction kann man durch Behandeln mit Kalk das Kalksalz und daraus durch Soda das Natronsalz der Naphtylamindisulfosäure erhalten. Durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser erhält man das schwer lösliche Natronsalz der Säure in weissen Nadeln.

Die freie Naphtylamindisulfosäure (erhalten aus dem Blei- oder Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff) erscheint in farblosen

langen Nadeln. Das saure Kalisalz sowohl, wie das saure Natronsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Letzteres krystallisirt mit 2 Molecülen Krystallwasser, von denen das eine bei 100°, das zweite erst oberhalb 150° entweicht. Das Barytsalz krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen; die gleiche Krystallform zeigt das fleischfarbene Kupfersalz; beide sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Zink- und Bleisalze sind leicht löslich. Die Naphtylamin-α-β-disulfosäure combinirt sich schwierig mit Diazo- und Tetrazoverbindungen; es tritt dabei stets eine gelinde Gasentwicklung auf. Durch salpetrige Säure lässt sie sich in gewöhnlicher Weise diazotiren; die Diazoverbindung scheidet sich in seideglänzenden feinen Nädelchen ab. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht kein Gelb.

Die Säure ist identisch mit der α-Naphtylamindisulfosäure ε des Patentes No. 45 776.

Naphtosultonsulfosäure ε.

Wird die Diazoverbindung der Naphtylamin-$\alpha\beta$-disulfosäure bei Gegenwart von wenig freier Säure (Schwefelsäure) mit Wasser gekocht, so entsteht unter Stickstoffentwicklung die entsprechende Naphtosultonsulfosäure ε.

Zu ihrer Gewinnung löst man 36 kg saures Natronsalz der Amidosäure in 500 l Wasser, die 4—5 kg Aetznatron enthalten, in der Kälte auf, fügt 20 kg concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren hinzu und lässt in den abgekühlten Brei eine Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 75 l Wasser langsam einlaufen. Nach beendigter Diazotirung erhitzt man zum Sieden und erhält so lange im Kochen, als noch Stickstoff entweicht.

Beim Erkalten der Lösung erhält man das Natronsalz der neuen Naphtosultonsulfosäure in langen, farblosen Nadeln. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich; es krystallisirt mit 3 Molecülen Krystallwasser, die es beim Erhitzen auf etwa 100° verliert, beim Liegen an feuchter Luft aber wieder anzieht. Das Bariumsalz krystallisirt aus Wasser ebenfalls in langen, farblosen Nadeln und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Durch Fällen des Bariums vermittelst Schwefelsäure erhält man die freie Naphtosultonsulfosäure, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, durch Schwefelsäure aber wieder gefällt wird. Sie krystallisirt in seideglänzenden weissen Nadeln, welche bei 241° schmelzen.

Die beschriebene Säure ist von der Naphtol-ε-disulfosäure des Patentes No. 45 776 wesentlich verschieden; sie ist z. B. einbasisch, letztere zweibasisch. Einige Unterschiede der Natronsalze der beiden Säuren sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Natronsalze der	
	Naphtosultonsulfosäure ε	Naphtol-ε-disulfosäure (Patent No. 45 776)
Zusammensetzung	$C_{10}H_5S_2O_6Na + 3H_2O$	$C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$
Löslichkeit in kaltem Wasser	schwer löslich (etwa 1:93)	sehr leicht löslich (etwa 1:5,5)
Mit Eisenchlorid	Keine Blaufärbung; in einprocentiger Lösung erfolgt weisse Krystallisation.	tiefblaue Färbung
Warme concentrirte Salpetersäure	greift nur langsam an	wirkt lebhaft oxydirend.
Ammoniak	giebt Naphtolsulfamidsulfosäure ε	verändert nicht.

Durch Alkalien wird die Naphtolsultonsulfosäure bezw. deren Natronsalz in die Naphtoldisulfosäure ε übergeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtosultonsulfosäure, darin bestehend, dass man die $\alpha\beta$-Naphtalindisulfosäure des Patentes No. 45 229 mit Salpetersäure nitrirt, die entstandene Nitroverbindung durch Reduction in die Naphtylamin-$\alpha\beta$-disulfosäure ε überführt, alsdann letztere diazotirt und die Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser und nachheriges rasches Kühlen ohne Behandlung mit Kalk oder Alkali in die Naphtosultonsulfosäure umwandelt.

Die Patentanmeldung zu obigem Patent, E. 2318, lautete ursprünglich ganz anders, vergl. Mon. scient. 1889 S. 604. Die α-Naphtylamin-ε-disulfosäure wurde als Derivat des β-Naphtylamins beschrieben, die Sultonsulfosäure für eine neue Naphtoldisulfosäure angesehen, ein Versehen, das auch in den Patentanmeldungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik gemacht wurde. Vergl. im übrigen das vorhergehende Patent 45776. Nähere Angaben über die Sultonsulfosäure machte A. Bernthsen, Ber. XXII 3332.

No. 55094. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Ueberführung der Naphtoldisulfosäure ε des Patents No. 45776 in die Naphtosultonsulfosäure ε des Patents No. 52724.

Vom 10. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 17. Juli 1890. — Ertheilt d. 3. December 1890.

Wird die α-Naphtylamindisulfosäure ε des Patents No. 45776 in die Diazoverbindung übergeführt, so kann man aus letzterer je nach der weiteren Verarbeitungsweise entweder die Naphtoldisulfosäure ε obigen Patents oder aber die Naphtosultonsulfosäure ε des Patents No. 52724 darstellen, welch letztere in der Patentschrift No. 53934 auch kurz als ζ-Säure bezeichnet worden ist.

Die Ueberführbarkeit der Naphtylamindisulfosäure ε in zwei verschiedene „Naphtoldisulfosäuren" erklärt sich daraus, dass jede der letzteren leicht in die andere umgewandelt werden kann. Während die ε-Säure eine wirkliche Naphtoldisulfosäure ist, wurde erkannt, dass die ζ-Säure ein lactonartiger innerer Aether dieser Säure, also eine Sulfosäure des Naphtosultons (Schultz Ber. XX. S. 3162; Erdmann, Ann. 247 S. 344), von der Formel:

$$C_{10}H_5\begin{cases} O \\ SO_2 \\ SO_3H \end{cases}$$ ist.

Der Unterschied zwischen dieser ζ-Säure und der ε-Säure ist ein sehr bedeutender, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	ζ-Säure des Patents Nr. 52724 (Natronsalz)	ε-Säure des Patents Nr. 45776 (Natronsalz)
Zusammensetzung	$C_{10}H_5S_2O_6Na + 3H_2O$	$C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$
In kaltem Wasser	schwer löslich	leicht löslich
Eisenchlorid	weisse Krystallisation	tiefblaue Färbung
Warme Salpetersäure	greift nur langsam an	wirkt lebhaft oxydirend
Concentrirte kalte Ammoniakflüssigkeit	giebt die Sulfamidsulfosäure des Patents Nr. 53934	verändert nicht.

Insbesondere das letztere Verhalten der ζ-Säure unterscheidet sie charakteristisch von der ε-Säure, wie die Patentschrift No. 53934 zeigt, und eröffnet neue technische Verwendungsarten für die erstere Säure.

Die Ueberführung der ζ-Säure in die ε-Säure gelingt durch die verschiedensten wasserzuführenden Agentien, so durch mehrstündiges Kochen mit Wasser, durch kaustische Alkalien und alkalische Erden schon in der Kälte, desgleichen theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Erwärmen, durch kohlensaure oder doppeltkohlensaure Alkalien, Ammoniumcarbonat, kohlensauren Kalk und andere Metalloxyde oder Carbonate. Das gleiche Resultat wird erreicht durch mehrstündiges Kochen der ζ-Säure mit verdünnter Mineralsäure oder bei der Einwirkung mancher alkalisch reagirender Salze. z. B. von Natriumacetat, -borat oder -phosphat.

Die entgegengesetzte Reaction, Umwandlung der ε-Säure in die ζ-Säure, vollzieht sich bei der Einwirkung mancher wasserentziehender Mittel auf die ε-Säure.

So genügt z. B. ein kurzes Erwärmen des Natronsalzes der ε-Säure mit concentrirter Schwefelsäure oder kurze Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur, um diese Ueberführung zu bewirken, und eine gleiche Umwandlung tritt ein beim Erhitzen des genannten Salzes mit Phosphorsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid u. s. w.

Ueberführung der ε-Säure in die ζ-Säure. 10 kg des getrockneten ε-naphtoldisulfosauren Natrons werden in 100 kg Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und diese Lösung während einiger Stunden auf 100° erhitzt. Man lässt erkalten, giesst dieselbe unter gutem Rühren auf 200 kg Eis, filtrirt, presst und trocknet das ausgeschiedene ζ-Salz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Ueberführung des Natronsalzes der α-Naphtoldisulfosäure des Patents No. 45776 in das Natronsalz der Naphtol-α-β-disulfosäure des Patents No. 52724 (Naphtosultonsulfosäure ε) darin bestehend, dass ersteres mit wasserentziehenden Mitteln, besonders mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme oder mit rauchender Schwefelsäure bei niedrigerer Temperatur behandelt wird.

No. 53934. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Naphtolsulfamidsulfosäure.

Vom 31. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 2. September 1889. — Ertheilt d. 10. September 1890.

Gewisse Schwefelsäurederivate des α-Naphtols zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Ammoniak. Sie nehmen die Elemente desselben auf und gehen in Verbindungen über, welche stickstoffhaltig sind, und die als Sulfamide angesprochen werden müssen. Dieselben vermögen sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen.

Im Nachstehenden werden Verbindungen beschrieben, welche sich von der Naphtosultonsulfosäure des Patentes No. 52724 ableiten. Die letztere soll kurz als „Zeta-Naphtoldisulfosäure" oder ζ-Säure bezeichnet werden.

Wird das in genanntem Patent beschriebene Natronsalz dieser Säure in Ammoniakflüssigkeit eingetragen, so löst es sich darin alsbald auf unter Bildung einer neuen Verbindung, welche aus der Lösung durch vorsichtiges Eindampfen, besser durch Zusatz von Alkohol und Aether abgeschieden werden kann.

Diese Verbindung bildet kleine Prismen oder Nadeln, oder ein krystallinisches Pulver, und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}N_2S_2O_6Na + 3H_2O$. Sie ist das Natriumammoniumsalz der Zeta-Naphtolsulfamidsulfosäure. Dieselbe bildet auch andere Salze, z. B. das Barium-, Magnesium-, Blei-, Zink- und Dinatriumsalz. Ihr saures Natronsalz $C_{10}H_8NS_2O_6Na + H_2O$ scheidet sich aus der nicht zu verdünnten kalten Lösung des erstbeschriebenen Natriumammoniumsalzes bezw. der direkt erhaltenen Auflösung der ζ-Säure in concentrirtem Ammoniak, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und event. noch Kochsalz in Nadeln ab. Diese Salze sind gegen Alkali recht beständig, so dass die wässerige Lösung mit Soda oder Alkali kurze Zeit ohne Zersetzung gekocht werden kann. Verdünnte Säuren sind in der Kälte auch zunächst ohne Wirkung, führen aber bei Siedetemperatur bald Zersetzung herbei, unter Rückbildung der ζ-Naphtoldisulfosäure bezw. unter weiterer Umwandlung der letzteren. Längeres Kochen mit Wasser ist von ähnlicher Wirkung.

Statt das Ammoniak in wässeriger Lösung auf die ζ-Säure einwirken zu lassen, kann

man es auch in anderer Form, z. B. in alkoholischer Lösung oder als Gas verwenden.

Bei der Darstellung der beschriebenen Verbindung verfährt man in folgender Weise:

10 kg des ζ-naphtoldisulfosauren Natrons werden mit 20 kg starker Ammoniakflüssigkeit übergossen und durchgerührt. Nach kurzer Zeit ist das Salz vollständig in Lösung gegangen. Man lässt noch einige Stunden stehen, und kann dann diese Lösung entweder gleich weiter verarbeiten, oder aus ihr, wie vorstehend erwähnt, das gebildete Salz abscheiden und weiter reinigen, z. B. in das saure Natronsalz überführen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Naphtolsulfamidsulfosäure bezw. von Salzen derselben durch Einwirkung von Ammoniak in wässeriger oder alkoholischer Lösung oder in Gasform auf die Naphtosultonsulfosäure des Patents No. 52724.

Fr. P. 200023.

Vergl. Bernthsen, Ber. XXII 3227, XXIII 3088

PATENTANMELDUNG B. 9554. Kl. 22.

BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Naphtolsulfamidsulfosäuren.

Zusatz zu No. 53934.

Vom 25. April 1889. — Ausgelegt d. 17. October 1889.

Ersetzt man im D. R. P. 53934 die Zetanaphtoldisulfosäure durch die δ-Naphtosultonsulfosäure der Anmeldung B. 9553, so erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf dieselbe eine neue Naphtolsulfamidsulfosäure, welche mit der im D. R. P. 53934 beschriebenen Zetasäure isomer ist und als Deltasäure bezeichnet werden soll.

Das directe Reactionsproduct ist wieder ein Natriumammoniumsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und durch verdünnte Säuren in das schwerer lösliche saure Natriumsalz übergeführt wird. Letzteres krystallisirt in Blättchen und besitzt abgesehen von anscheinend 2 Molecülen Krystallwasser die Formel $C_{10}H_8NS_2O_6Na$. Die neue Sulfosäure zeigt ein der entsprechenden Zetasulfamidsulfosäure völlig entsprechendes Verhalten, sie wird durch Einwirkung von Diazoverbindungen in neue Azofarbstoffe übergeführt, welche den Gegenstand einer besonderen Patentanmeldung bilden werden. Durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, langsamer auch mit Alkalien, wird sie in δ-Naphtosultonsulfosäure bezw. in δ-Naphtoldisulfosäure übergeführt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salzen der δ-Naphtolsulfamidsulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle der im Patentanspruch 1. des Patents No. 53934 genannten Naphtol-α-β-disulfosäure des D. R. P. 52724 die δ-Naphtosultonsulfosäure der Anmeldung B. 9553 zur Anwendung gelangt.

Bernthsen Ber. XXIII 3088. Hinsichtlich der δ-Naphtosultonsulfosäure vergl. die folgende Patentanmeldung B. 9553.

PATENTANMELDUNG B. 9553. Kl. 22.

BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtosultonsulfosäure.

Vom 25. April 1889. — Ausgelegt d. 17. Juli 1890.

Wird das innere Anhydrid der 1,8 Naphtolsulfosäure, das Naphtosulton, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, bis das Product völlig wasserlöslich geworden ist und die Schmelze dann in üblicher Weise, also durch Kalken und Umsetzen des Kalksalzes mit Soda auf das Natriumsalz verarbeitet, so erhält man die α-Naphtoldisulfosäure S oder „δ" des D. R. P. 40571. Diese ist aber nicht das directe Product der Sulfurirung des Naphtosultons, vielmehr wird letzteres sowohl durch concentrirte Schwefelsäure bei Wasserbad- oder gewöhnlicher Temperatur, als auch rauchende Schwefelsäure in der Kälte oder bei mässiger Wärme zunächst in eine Naphtosultonsulfosäure übergeführt, deren Natriumsalz die Zusammensetzung besitzt

$$C_{10}H_5\begin{matrix} O \\ SO_2 \\ SO_3Na \end{matrix} + 3H_2O$$

und welche mit der gleichfalls als Naphtosultonsulfosäure erkannten Naphtoldisulfosäure des D. R. P. 52724 isomer ist; sie wird als δ-Naphtosultonsulfosäure bezeichnet. Diese Säure ist der lactonartige innere Aether der Naphtoldisulfosäure δ und geht durch Behandlung mit Wasser zuführenden Mitteln in letztere über. Die δ-Naphtosultonsulfosäure entsteht auch, wenn man die 1,8 Naphtolsulfosäure z. B. in Form ihres Natriumsalzes mit der etwa 5 bis 6 fachen Menge Schwefelsäure so lange behandelt, bis eine durch Eis und Kochsalz abgeschiedene Probe des Reactionsproductes die Fähigkeit zeigt, sich mit Ammoniak zu der Sulfamidsulfosäure umzusetzen, welche den Gegenstand der Patentanmeldung 9554 bildet.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der δ-Naphtosultonsulfosäure bezw. ihres Natriumsalzes, darin bestehend, dass man Naphtosulton mit concentrirter Schwefelsäure bei etwa 100° oder niederer Temperatur oder mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei mässiger Wärme behandelt, bis die Schmelze grade wasserlöslich geworden ist und das gebildete Product dann aus der Schmelze direct durch Aufgiessen auf Eis und Kochsalz in Form des Natriumsalzes abscheidet.
2. Verfahren zur Darstellung der δ-Naphtosultonsulfosäure in Form ihres Natriumsalzes, darin bestehend, dass im Verfahren des Patentanspruchs 1 das Naphtolsulton durch das Natriumsalz der 1,8 Naphtolmonosulfosäure ersetzt und dies mit Schwefelsäure behandelt wird, bis beim Mischen des sulfonirten Products mit Kochsalz und Eis eine Abscheidung des Natriumsalzes der δ-Naphtosultonsulfosäure erfolgt.

Vergl. Bernthsen, Ber. XXIII 3091, sowie D. R. P. 40571 B. I. S. 393.

No. 56058. Kl. 22. Dr. HERMANN KOCH in MARBURG a. L.

Verfahren zur Darstellung einer Naphtosultondisulfosäure.*)

Vom 1. Februar 1890 ab.
Ausgelegt d. 19. Juni 1890. — Ertheilt d. 11. Februar 1891.

Naphtalintrisulfosäure in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure oder das sie enthaltende Sulfurirungsgemisch D. R. P. 38281 wird mit der nöthigen Menge Salpetersäure versetzt und zum Schluss auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen wird in der Wärme mittelst Eisenspähnen reducirt, Schwefelsäure und Eisen durch Kalk

*) Im Auszuge mitgetheilt.

entfernt und die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft.

Die neue Amidotrisulfosäure unterscheidet sich von den bisher bekannten Isomeren dadurch, dass sie keine Fluorescenz in alkalischer Lösung zeigt und eine farblose Diazoverbindung liefert, während die der isomeren Säuren gelb gefärbt sind.

Die neue Naphtoltrisulfosäure erhält man am besten in Form ihres Natriumsalzes dadurch, dass man die Lösung des Natriumsalzes der neuen Naphtylamintrisulfosäure mit Schwefelsäure stark übersättigt, dann die erforderliche Menge Nitrit zufügt, bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung kocht, mit Kalk übersättigt und mit Soda umsetzt. Wird nach der Zersetzung der Diazoverbindung nicht mit Kalk übersättigt, so krystallisirt aus der nicht zu verdünnten Lösung nach einiger Zeit das Dinatriumsalz der Naphtosultondisulfosäure aus. Bei Behandlung mit concentrirtem Ammoniak verwandelt es sich in das Sulfamid $C_{10} H_4 OH SO_2 NH_2 (SO_3 Na)_2$ resp. dessen Ammoniaksalz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Naphtosultondisulfosäure darin bestehend, dass man die Naphtalintrisulfosäure des D. R. P. 38281 nitrirt, die Nitroverbindung reducirt und aus der so erhaltenen neuen Naphtylamintrisulfosäure durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Kochen derselben mit angesäuertem Wasser bis zur aufhörenden Stickstoffentwickelung die Naphtosultondisulfosäure darstellt.

Nähere Angaben über Eigenschaften und Verwendung obiger Säure liegen bisher nicht vor. Die ihr zu Grunde liegende Naphtalintrisulfosäure besitzt vermuthlich die Stellung 1:3:6.

PATENTANMELDUNG F. 4569. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von α-Naphtoltrisulfosäure.

Vom 30. Januar 1890. — Ausgelegt d. 17. Juli 1890. *Februar 1891 versagt.*

Naphtosulton sowie die Naphtoldisulfosäure S (D. R. P. 40571) lassen sich beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in eine neue α-Naphtoltrisulfosäure überführen. Je nachdem man von dem Naphtosulton oder von der Disulfosäure ausgeht, nimmt man 5 oder 2,5 Theile rauchender Schwefelsäure (von 25% SO_3) und lässt bei Zimmertemperatur stehen, bis eine Probe beim Diazotiren keine Farbstoffbildung mehr zeigt. Schneller vollzieht sich die Sulfurirung bei höherer, 100° aber nicht übersteigender Temperatur, oder durch Anwendung stärkerer rauchender Schwefelsäure. Die Schmelze wird auf Eis gegossen und auf übliche Weise in das Kalk- und in das Natriumsalz übergeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoltrisulfosäure durch Behandlung von Naphtosulton oder der α-Naphtoldisulfosäure des D. R. P. 40571 mit rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen unter 100°.

No. 51715. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Darstellung einer Sulfo-α-oxynaphtoësäure und von Azofarbstoffen mittelst derselben.

Vom 5. Januar 1889 ab.
Ausgelegt d. 16. Mai 1889. — Ertheilt d. 12. März 1890.

Wird die nach dem Schmitt'schen Verfahren (Patent No. 31240) dargestellte α-Oxynaphtoësäure in 4 bis 6 Theile gewöhnlicher Schwefelsäure eingerührt und hierauf

auf eine Temperatur von 60 bis 70° erwärmt, so geht die α-Oxynaphtoësäure in eine Sulfosäure über.

Diese Sulfooxynaphtoësäure ist in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich und kann daher durch einfaches Abfiltriren von der Hauptmenge überschüssiger Säure befreit werden; in Wasser ist sie leicht löslich.

Sie bildet ein in heissem Spiritus ziemlich leicht lösliches Natronsalz, welches aus der alkoholischen Lösung in prismatischen Krystallen anschiesst.

Im Gegensatz zur α-Oxynaphtoësäure, welche schmutzige unbrauchbare Azofarbstoffe liefert, entstehen aus der Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit Diazoverbindungen Farbstoffe, welche die grösste Aehnlichkeit mit denjenigen aus α_1-, α_2-Naphtolmonosulfosäure besitzen.

β-Oxynaphtoësäure liess sich nicht sulfuriren; bei Einwirkung der Schwefelsäure trat sofort Kohlensäureentwicklung auf.

Sulfurirung der α-Oxynaphtoësäure.

10 kg Schmitt'scher α-Oxynaphtoësäure werden unter Umrühren in 50 kg Schwefelsäure (66°) eingetragen und das Sulfurirungsgemenge so lange bei einer Temperatur von 60 bis 70° erhalten, bis eine in Wasser gegossene und dann von der überschüssigen Säure abfiltrirte Probe sich in Wasser leicht auflöst, was in der Regel nach $^3/_4$ bis 1 Stunde der Fall ist. Hierauf giesst man die Säure in etwa das 10fache Gewicht mit Eis versetzten Wassers, filtrirt die Schwefelsäure ab, neutralisirt den Rückstand mit Kalk und befreit die Lösung des sulfo-α-oxynaphtoësauren Kalkes durch Filtriren mittelst einer Klarpresse vom Gyps. Durch Titration mit Diazobenzol lässt sich der Gehalt der Lösung an Sulfo-α-oxynaphtoësäure direkt feststellen.

Darstellung von Azofarbstoffen.

I. Farbstoff aus α_1-α_2-Diazonaphtalinsulfosäure und Sulfo-α-oxynaphtoësäure.

10 kg Naphthionsäure werden in bekannter Weise diazotirt und die Diazoverbindung zu einer mit Soda stets alkalisch gehaltenen Lösung von 12,8 kg sulfo-α-oxynaphtoësaurem Natron gesetzt. Man gewinnt den entstandenen Azofarbstoff durch Zusatz von Kochsalz zum Ansatz. Er färbt Wolle im sauren Bade wie das bekannte Azorubin R.

II. Tetrazofarbstoff aus Dianisidin und Sulfo-α-oxynaphtoësäure.

Das aus 10 kg Dianisidin dargestellte Tetrazodianisol wird auf gewöhnliche Art zu einer mit Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 25,6 kg sulfo-α-oxynaphtoësaurem Natron gesetzt.

Man gewinnt den Tetrazofarbstoff durch Ausfällen mit Kochsalz; er färbt ungebeizte Baumwolle im schwach alkalischen Bade schön blau.

III. Gemischter Tetrazofarbstoff aus 1 Molecül Dianisidin, 1 Molecül Sulfo-α-oxynaphtoësäure und 1 Molecül α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure.

10 kg Dianisidin werden in Tetrazodianisol umgewandelt und zunächst zu einer Auflösung von 12,8 kg des neutralen Natronsalzes der Sulfo-α-oxynaphtoësäure gegeben; es bildet sich dann ein Zwischenproduct, das eine freie Diazogruppe enthält; dieses lässt man zu einer mit Soda schwach alkalisch gehaltenen Lösung von α_1-α_2-Naphtolsulfosäure laufen.

Der enstandene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade blau.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure der nach Patent No. 31240 entstehenden α-Oxynaphtoësäure durch Einwirkung von 66 grädiger englischer Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf die oben genannte Schmitt'sche α-Oxynaphtoësäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Löslichkeit einer Probe in kaltem Wasser.
2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen bezw. Tetrazofarbstoffen durch Combination von:
   a) 1 Molecül Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Molecül α_1-α_2-Diazonaphtalinmonosulfosäure;
   b) 2 Molecülen Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Molecül Tetrazodianisol;
   c) 1 Molecül Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Molecül Tetrazodianisol und weitere Einwirkung des erhaltenen Zwischen-

productes auf 1 Molecül α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure.

Fr. P. 195801.

Nähere Angaben über die α-Oxynaphtoëmonosulfosäure machte K. König, Ber. XXIII. Die Säure besitzt die Constitution

$$OH : CO_2H : SO_3H = 1 : 2 : 4;$$

sie spaltet schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sowohl die Sulfo- wie die Carboxylgruppe ab und geht in Naphtol über. Bei der Combination mit Diazoverbindungen liefert sie unter Abspaltung der Carboxylgruppe dieselben Azofarbstoffe wie die 1,4 Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure, so dass die Verwendung dieser Säure technisch keine Vortheile bietet.

No. 56328. Kl. 22. Dr. PAUL SEIDLER in HUDDERSFIELD (ENGLAND).

Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure aus α-Oxynaphtoësäure.*)

Vom 4. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 25. August 1890. — Ertheilt d. 25. Februar 1891.

10 kg fein gepulverter α-Oxynaphtoësäure werden unter Abkühlung in 40 kg rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) eingerührt. Man erwärmt hierauf das Gemenge langsam unter Umrühren auf dem Wasserbade. Die Masse beginnt alsbald dick zu werden, wird bei weiterem Erwärmen jedoch dünnflüssig, um schliesslich eine dickbreiige Consistenz anzunehmen. Sobald dieser Punkt erreicht ist, trägt man das Reaktionsproduct in so viel heisses Wasser ein, dass gerade Lösung erfolgt, aus welcher beim Erkalten die Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure herauskrystallisirt. Dieselbe ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser und unterscheidet sich dadurch scharf von der Monosulfo-α-oxynaphtoësäure des D. R. P. 51715 vom 5. Jan. 89, dass sie beim Erwärmen mit Salpetersäure kein Dinitro-α-naphtol liefert. Beim Erhitzen von wässrigen Lösungen ihrer Alkalisalze mit überschüssigem Alkali im geschlossenen Gefäss auf ca. 170° C. entstehen unter Austritt der CO_2H Gruppe Alkalisalze einer Naphtoldisulfosäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure darin bestehend, dass α-Oxynaphtoësäure bei 130° nicht übersteigenden Temperaturen mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird.

No. 44248. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION in BERLIN.

Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

Vom 7. Januar 1888 ab.

Ausgelegt d. 29. März 1888. — Ertheilt d. 4. Juli 1888.

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, das die Kupfersalze der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen. Während das β-naphtylamin-β-monosulfosaure Kupfer musivgoldglänzende Krystalle bilden, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig löslich sind, wird das Kupfersalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure selbst von kaltem Wasser mit Leichtigkeit in Lösung gehalten.

Hierdurch ergiebt sich die Trennung der

*) Im Auszuge mitgetheilt.

beiden Säuren von selbst. Man kann z. B. in der Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches von beiden Säuren in 300 l kochendem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer Auflösung von 10 kg Kupfervitriol in 30 l Wasser versetzt.

Man lässt hierauf das Gemisch etwas erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden werden, oder man setzt das Kupfersalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. Um die δ-Säure in chemisch reinem Zustande zu erhalten, empfiehlt es sich, die aus dem Kupfersalz abgeschiedene Säure noch einmal in das Barytsalz überzuführen und letzteres durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Eine Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, dass man nicht die ganze Menge der β-Naphtylaminmonosulfosäuren in die Kupfersalze überführt, sondern nur die β-Säure und daher so lange Kupfervitriollösung zusetzt, als noch ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Kupfer erfolgt.

Selbstverständlich kann in dem obigen Verfahren der Kupfervitriol auch durch andere in Wasser lösliche Kupfersalze ersetzt werden, ferner kann statt des oben genannten Barytsalzes auch ein anderes gut krystallisirendes Salz der δ-Säure zur Anwendung kommen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Kupfersalze dieser Säuren in Wasser.

Das Verfahren so wie das des folgenden D. R. P. 44249 wird praktisch nicht ausgeführt.

No. 44249. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

Zusatz zum Patent No. 44248 vom 7. Januar 1888.

Vom 12. Januar 1888 ab.

Ausgelegt d. 29. März 1888. — Ertheilt d. 4. Juli 1888.

Bei der weiteren Verfolgung unserer Versuche über die Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure hat sich gezeigt, dass nicht allein die verschiedene Löslichkeit der Kupfersalze, sondern auch eine verschiedene Löslichkeit der Bleisalze eine Trennung der beiden Säuren ermöglicht.

Während das Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure bei dem Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Blei zu einer Lösung des Natronsalzes der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure sofort sich abscheidet, wird das Bleisalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure sogar von kaltem Wasser lange Zeit in Lösung gehalten.

Bei der Trennung der beiden Säuren kann man demnach z. B. in der folgenden Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 l kochendem Wasser auflöst und die Lösung mit einer Auflösung von 13 kg salpetersaurem oder essigsaurem Blei in 30 l Wasser versetzt. Man lässt hierauf erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab.

Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salpetersäure abgeschieden werden, oder man setzt das Bleisalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um.

Bei dieser Trennung kann man das Verfahren in der Weise vereinfachen, dass man

nur so viel Bleinitrat oder Bleiacetat zusetzt, als noch sofort oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Blei entsteht. Die von dem letzteren abfiltrirte Lösung enthält sodann das Natronsalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die im Hauptpatent No. 44248 benutzten Kupfersalze durch die Bleisalze ersetzt.

No. 43740. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung einer Naphtylaminmonosulfosäure.

Vom 22. September 1886 ab.
Ausgelegt d. 10. October 1887. — Ertheilt d. 16. Mai 1888.

Erhitzt man die in der Patentschrift No 42112 beschriebene neue Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak, so tauscht sich die OH-Gruppe gegen NH_2 aus und man erhält eine neue Naphtylaminmonosulfosäure, welche als Naphtylaminsulfosäure F bezeichnet werden soll.

Zur Darstellung derselben wird zweckmässig in folgender Weise verfahren:

Man kann entweder z. B. 50 kg F-naphtolsulfosaures Natron mit 100 kg Ammoniak (20 %) 6 Stunden auf 250° im Autoclaven erhitzen, oder unmittelbar von der α-Naphtalindisulfosäure ausgehend, dieselbe mit Na OH und NH_3 erhitzen.

Z. B. 33 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden in einem Autoclaven mit 25 kg Natronlauge von 40 % 10 Stunden auf 200—250° erhitzt und hierauf 7 kg Chlorammonium oder die äquivalente Menge eines anderen Ammoniaksalzes in 20 l Wasser gelöst, zugesetzt und die Temperatur weitere 10 Stunden lang auf 200—250° gehalten.

In beiden Fällen scheidet sich beim Ansäuern der in kochendem Wasser gelösten Reactionsmasse die F-Naphtylaminsulfosäure als weisser krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten.

Die Lösungen der Salze der F-Säure fluoresciren rothviolett. Das Natriumsalz der Säure ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit salpetriger Säure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe zu der in Wasser sehr leicht löslichen Diazoverbindung. Diese vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu einer Reihe von Farbstoffen, die durch dunkle Töne sich von den analogen, bis jetzt bekannten unterscheiden.

Die Farbstoffe, welche man durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die F-Säure erhält, zeichnen sich durch Beständigkeit und Klarheit der Nüancen aus.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Naphtylaminmonosulfosäure F genannten Säure durch Erhitzen der in dem Patent No. 42112 beschriebenen Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak.
2. Verfahren zur Darstellung der Naphtylaminmonosulfosäure F durch Combination des im Anspruch des Patentes No. 42112 angegebenen Verfahrens mit dem unter vorstehendem Anspruch 1. aufgeführten Verfahren zu einem Process.

A. P. 362560 (Weinberg und Siebert). Bezüglich Constitution und Anwendung vergl. Einleitung S. 236.

No. 45940. Kl. 22. GEORG CARL ZIMMER in MANNHEIM.

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Verfahren zur Herstellung von Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure.

Vom 17. Mai 1888 ab.

Ausgelegt d. 12. Juli 1888. — Ertheilt d. 21. November 1888.

Phenyl-β-naphtylamin wird durch Schwefelsäure bei 100° in Trisulfosäure verwandelt (Streiff, Annalen der Chemie, 209, S. 160). Die Bildung einer Monosulfosäure in glattem Process wird bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure weder durch Reduction der Temperatur noch der Säuremenge erreicht. Während bei höherem Erhitzen (Back-Verfahren) eine tiefergreifende Zersetzung stattfindet, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 75—125° stets ein Gemenge von Sulfosäuren. Die unten beschriebene Monosulfosäure ist in demselben in wechselnden Mengen enthalten, lässt sich jedoch nur durch umständliche Verfahren rein erhalten.

Erfinder hat gefunden, dass bei Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Säure auf Phenyl-β-naphtylamin bei niederer Temperatur vorwiegend (90—95 %) eine einheitliche Monosulfosäure entsteht.

Man erhitzt z. B. 1 Theil Phenylnaphtylamin (Merz & Weith, Ber. d. d. ch. Ges., XIII, 1300) mit 3—4 Theilen Säure genannter Concentration kurze Zeit auf ca. 25—45°. Nach beendeter Sulfurirung wird das Reactionsproduct auf Eis gegossen, und die ausgeschiedene und von der Lauge getrennte Sulfosäure in bekannter Weise in Salze übergeführt.

Das Natronsalz ist in 5—6 Theilen siedendem Wasser löslich und krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die 2 Molecüle Krystallwasser enthalten. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (ca. 3 %). Durch Kochsalz wird dasselbe aus einer wässerigen Lösung ausgefällt; auch die Gegenwart von freien Alkalien oder Soda beeinträchtigt die Löslichkeit. Von Sprit (85—90° Tr.) wird das Natronsalz völlig gelöst. Die spirituöse Lösung zeigt eine charakteristische lasurblaue Fluorescenz.

Durch Baryt-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden aus der Lösung des Natronsalzes die entsprechenden Verbindungen der Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure niedergeschlagen.

Die freie Sulfosäure fällt beim Ansäuern einer concentrirten heissen Lösung des Natronsalzes als krystallinischer sandiger Niederschlag; sie ist in Wasser etwas löslich und kann durch Umkrystallisiren in feinen Krystallen erhalten werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung einer Monosulfosäure des Phenyl-β-Naphtylamins, deren Natriumsalz mit 2 Molecülen Wasser krystallisirt und in Spiritus löslich ist, durch kurzdauernde Einwirkung von 3—4 Theilen Schwefelsäurehydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf 1 Theil Phenyl-β-naphtylamin bei 25—45° C.

A. P. 401483 (Th. Diehl A. to G. C. Zimmer)
E. P. 1888 No. 13798 (Azofarbstoffe daraus; Von untergeordneter technischer Bedeutung.

No. 53649. Kl. 22. THE CLAYTON ANILINE COMP. LIMITED in CLAYTON bei MANCHESTER.

Verfahren zur Trennung zweier isomerer Sulfosäuren des Phenyl-β-naphtylamins.

Vom 12. November 1889 ab.

Ausgelegt d. 10. April 1889. — Ertheilt d. 6. August 1890.

In der Patentschrift No. 38 424 ist die Darstellung einer Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure beschrieben. Eine zweite Methode ist im Patent No. 45 940 angegeben. Letzteren Angaben zufolge soll sich beim Erhitzen von Phenyl-β-naphtylamin mit der 3—4 fachen

Menge Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure auf 25—45° vorwiegend (etwa 90—95 pCt.) eine einheitliche Monosulfosäure bilden, deren Natronsalz mit 2 Molecülen Krystallwasser krystallisirt und sich in Alkohol von 85—90 pCt. mit lasurblauer Fluorescenz löst. Bei Wiederholung letzteren Verfahrens fand sich, dass zwei neue Sulfosäuren entstehen, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit der Ammoniaksalze leicht von einander trennen lassen.

Im Folgenden wird diejenige Monosulfosäure, deren Ammoniaksalz schwer löslich ist, Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure A (A-Säure) und diejenige, deren Ammoniumsalz leicht löslich ist, Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure B (B-Säure) genannt werden.

Das Natriumsalz der A-Säure krystallisirt in Nadeln, welche wahrscheinlich kein Krystallwasser enthalten (gefunden 2,3 pCt. Wasser, während $C_{16}H_{12}NSO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ 2,8 pCt. verlangen würden) und löst sich in 4,25 Theilen kochenden Wassers; eine gesättigte Lösung enthält bei 100° 19 pCt. trockenes Salz; die alkoholische Lösung desselben fluorescirt nicht.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Platten: 100 Theile einer bei 20° gesättigten Lösung desselben enthalten 0,42 Theile trockenes Salz. Das Kaliumsalz krystallisirt in wasserlöslichen Nadeln; das Kalksalz ist ein beinahe unlöslicher amorpher Niederschlag; das Gleiche gilt vom Barytsalz, während das Kupfersalz sich in wasserlöslichen Krystallen abscheidet.

Das Natriumsalz der B-Säure krystallisirt in Platten mit 3 Molecülen Krystallwasser (gefunden 13,96 pCt., berechnet 14,4 pCt. Wasser) und löst sich im gleichen Gewicht kochenden Wassers; eine bei 104° C. gesättigte wässerige Lösung enthält 48,3 pCt. desselben; die alkoholische Lösung zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln, und eine bei 20° gesättigte Lösung enthält 53,9 pCt. trockenes Salz.

Das Kalisalz krystallisirt in wasserlöslichen Platten, das Kalksalz in wasserlöslichen Nadeln oder Prismen. Baryt- und Kupfersalze sind beide unlösliche Niederschläge.

Aus diesen Eigenschaften ergiebt sich, dass die beiden Säuren von einander und von der Zimmer'schen Säure verschieden sind.

Die beiden Säuren dienen zur Darstellung von Farbstoffen, deren Nüancen wesentlich verschieden sind, je nachdem die eine oder die andere Säure verwendet wurde. Z. B. verbindet sich ein Tetrazodiphenylsalz mit Naphionsäure und A-Säure zu einem rothen Farbstoff mit blauem Stich, der Baumwolle ohne Beize färbt. Die analoge Verbindung mit B-Säure hingegen färbt Baumwolle roth mit gelbem Stich.

Das Verfahren zur Darstellung und Trennung ist folgendes:

100 Theile Phenyl-β-naphtylamin werden bei einer Temperatur bis 50° C. in 400 Theilen Schwefelsäuremonohydrat gelöst, nach zweitägigem Stehen bei 15—20° wird die schwefelsaure Lösung in 1600 Theile Wasser eingetragen; beim Aufkochen zerfällt die zuerst als halbfeste Masse ausgeschiedene Sulfosäure zu einem körnigen Pulver, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit 3000 Theilen Wasser und einem kleinen Ueberschuss an Ammoniakwasser aufgekocht wird; die heisse Flüssigkeit wird filtrirt und der Filterrückstand nochmals mit heissem Wasser ausgewaschen, bis alles Ammoniaksalz gelöst ist.

Aus den vereinigten Filtraten krystallisirt beim Erkalten das Ammoniaksalz der A-Säure heraus; geringe Mengen der gleichen Verbindung werden erhalten beim Einengen des Filtrats auf etwa 400 Theile. In der Mutterlauge ist alle B-Säure als Ammoniaksalz vorhanden; durch Hinzufügen von verdünnter Natronlauge oder einer gesättigten Kochsalzlösung gewinnt man das Natronsalz der B-Säure als einen krystallinischen Niederschlag, der durch Abfiltriren und scharfes Pressen von der Mutterlauge getrennt wird; durch Umkrystallisiren kann man die so gewonnenen Salze leicht chemisch rein gewinnen.

Das Verhältniss, in dem sich die beiden Säuren bilden, hängt von der bei der Sulfurirung angewendeten Temperatur ab; bei niederer Temperatur bildet sich mehr A-Säure als bei höherer; bei 15—20° bekommt man auf 4 Theile dieser Säure ungefähr 6 Theile B-Säure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Trennung von zwei isomeren Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren, darin

bestehend, dass man das im Wesentlichen nach dem Verfahren des Patentes No. 45 940 dargestellte, aus den Sulfosäuren bestehende Product in die Ammoniaksalze der genannten Säure überführt, welche Salze eine verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen.

PATENTANMELDUNG H. 7291. Dr. ROB. HIRSCH in BERLIN.

Darstellung einer „α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure" genannten Säure.

Versagt Februar 1889. Vom 19. August 1887.

100 kg α-Naphtylamin werden in 500 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und die Temperatur schnell auf 130° gesteigert; dann 5 St. auf 130° und weitere 5 St. auf 125° erhitzt. Nach dieser Zeit ist Naphtionsäure kaum noch nachzuweisen. Die Reactionsmasse wird hierauf in 2000 l Wasser eingetragen, mit Kalk versetzt und die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit bis zum spez. Gew. 1,12 eingedampft. Die Lösung wird mit 5 kg Salzsäure versetzt und am nächsten Tage von wenig auskrystallisirender Naphtionsäure abfiltrirt und 110 kg Salzsäure zugegeben. Nach 24 st. Stehen ist der grösste Theil der neuen Deltasäure auskrystallisirt und wird von der Mutterlauge getrennt, welche leichter lösliche Mono- und Disulfosäuren enthält.

Um die Deltasäure absolut rein zu erhalten, wird sie mehrere Mal aus einer zur Lösung grade genügenden Menge Wasser krystallisirt, bis sie in den für sie characteristischen Rhomben erhalten wird.

Die reine α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure löst sich in etwa 150 Th. siedenden und etwa 450 Th. kalten Wassers. Sie ist in verdünnten Säuren und namentlich in Lösungen der sie begleitenden Naphtylaminsulfosäuren sehr viel leichter löslich. Sie scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze auf Zusatz von Säuren in Nadeln aus, die sich in Tafeln verwandeln. Aus Wasser krystallisirt sie in rhombischen Täfelchen, die in Alkohol schwer, in Aether unlöslich sind.

Ihre Diazoverbindung scheidet sich bei mehrstündigem Stehen 1% Lösungen in bernsteingelben rhombischen Täfelchen aus, die bei 60° explodiren. Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Kochsalzlösung; das ziemlich schwer lösliche Kalksalz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in Kalkspath ähnlichen Formen, das schwer lösliche Baryumsalz in Pyramiden.

Patent-Ansprüche:

1. Darstellung einer neuen Sulfosäure des α-Naphtylamins genannt α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, durch mehrstündiges Erhitzen von Naphtionsäure mit mässig conc. Schwefelsäure auf Temperaturen über 80° und unter 150°.
2. Trennung der nach 1. erhaltenen Deltamonosulfosäure von Naphtionsäure durch die grössere Löslichkeit ersterer Säure in Wasser oder durch Behandeln der neutralen Lösung der Säuren mit soviel Salz- oder Schwefelsäure, dass nur die Naphtionsäure gefällt wird.
3. Trennung der Deltamonosulfosäure von anderen mit ihr zugleich gebildeten Säuren durch die grössere Löslichkeit letzterer in Wasser.
4. Fällung des Natronsalzes der Deltamonosulfosäure durch Versetzen einer neutralen Lösung des Natron- oder Kalisalzes mit Kochsalz.

Nähere Angaben liegen bisher nicht vor. Technische Verwendung scheint die Säure nicht zu finden.

No. 56563. Kl. 22. CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER IN GRÜNAU BEI BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer Mono- und einer Disulfosäure des α-Naphtylamins.*)

Vom 18. Januar 1890. — Ausgelegt d. 22. Mai 1890.

Beim Erhitzen eines Salzes der Naphtionsäure auf 200—250° erhält man eine isomere bisher nicht bekannte Säure resp. ein Salz derselben. Dieselbe unterscheidet sich von der Naphtionsäure durch die Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze; ihre verdünnten Lösungen zeigen im Gegensatz zu den Naphtionaten eine schwach röthliche Fluorescenz. Die freie Säure selbst unterscheidet sich von allen bisher bekannten durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser. Aus den Lösungen ihrer Salze wird sie durch Mineralsäuren nicht sofort gefällt, sie scheidet sich vielmehr allmählich in Krystallen ab und zwar aus heiss gesättigten Lösungen meist in wasserfreien Blättern; aus kalt gesättigten Lösungen bei Abwesenheit zu stark überschüssiger Mineralsäuren in langen glänzenden Nadeln, die Krystallwasser enthalten und an der Luft zerfallen. Durch Erhitzen mit Kalk oder Mineralsäuren auf höhere Temperatur entsteht α-Naphtylamin. Die Diazoverbindung der neuen Säure bildet schwerlösliche grüngelbe Krystallblättchen und geht beim Kochen mit angesäuertem Wasser in eine leicht lösliche und leicht lösliche Salze bildende α-Naphtolsulfosäure über, die im wesentlichen mit der sogenannten Schaeffer'schen Säure übereinstimmt.

Patent-Ansprüche:

1. Die Darstellung einer neuen α-Naphtylaminsulfosäure durch Erhitzen naphtionsaurer Salze auf Temperaturen oberhalb 190°.
2. Die Ueberführung der nach 1. erhaltenen Monosulfosäure in eine α-Naphtylamindisulfosäure durch Behandlung der freien Säure oder deren Salze mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin.

Vergl. Einleitung S. 234.

PATENTANMELDUNG B. 9514. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN

Verfahren zur Darstellung von Naphtylamin-ε-disulfosäure.

Vom 9. April 1889. — Ausgelegt d. 2. September 1889. *Januar 1891 versagt.*

Man verwandelt Naphtalin entweder bei ca. 90—110° mit Schwefelsäuremonohydrat in Disulfosäure oder man sulfurirt es zunächst mittelst concentrirter Schwefelsäure bei ca. 90° und dann mit stark rauchender Schwefelsäure bei einer 100—120° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur. Die so entstandene Disulfosäure wird nitrirt, die Nitrosäure durch Eingiessen in Kochsalzlösung abgeschieden und für sich reducirt. Die unter diesen Bedingungen gebildete Naphtylamindisulfosäure ε wird aus der Lösung ihres neutralen Natriumsalzes durch Zusatz von Mineralsäure direct in Form ihres relativ schwer löslichen Natriumsalzes abgeschieden, ohne dass eine weitere Trennung von einer isomeren Säure nöthig wäre. Sie kann in bekannter Weise in die zugehörige Naphtoldisulfosäure übergeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Naphtylamin-ε-disulfosäure des D. R. P. 45776, darin bestehend, dass man Naphtalin bei etwa 90 bis 110° C. entweder durch Schwefelsäure-

*) Im Auszuge mitgetheilt.

monohydrat oder durch successives Behandeln mit concentrirter, dann stark rauchender Schwefelsäure in Naphtalindisulfosäure überführt, diese nitrirt und die entstandene Nitroverbindung zur Naphtylamindisulfosäure reducirt.

Das Verfahren der Patentanmeldung deckt sich fast völlig mit dem des D. R. P. 52724 S. 255. Eine Begründung ihrer Berechtigung versuchte A. Bernthsen noch vor der Entscheidung des Patentamts in einer wissenschaftlichen Abhandlung beizubringen (Ber. XXII 3327, vergl. dagegen G. Schultz XXIII 77, Bernthsen Ber. XXIII 3091) — ein Mittel, welches leider neuerdings bisweilen zur Stärkung patentrechtlich schwacher Anmeldungen versucht wird.

PATENTANMELDUNG B. 9548. Kl. 22.
BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Naphtylamin-ε-disulfosäure.

Zusatz zu Patentanmeldung B. 9514.

Versagt April 1891. Vom 24. April 1889. — Ausgelegt d. 17. October 1889.

Das in der Anmeldung vom 6. 4. 89 beschriebene Verfahren zur Darstellung der ε-Naphtylamindisulfosäure lässt sich derart ändern, dass man zur Sulfurirung des Naphtalins statt des Schwefelsäuremonohydrates einfach concentrirte Schwefelsäure verwendet. Letztere Säure kommt auch in dem Verfahren des D. R. P. 27346 zur Darstellung von Amidonaphtalindisulfosäure zur Verwendung. Während indess in diesem das Naphtalin bei 160—200° sulfurirt wird und dadurch beide Substanzen in β-Stellung treten, wenden die Erfinder eine niedrigere Temperatur von etwa 90—110° an und erzielen dadurch die von den Amidosäuren des D. R. P. 27346 verschiedene ε-Naphtylamindisulfosäure, deren eine Sulfogruppe sich in α-Stellung befindet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der ε-Naphtylamindisulfosäure, darin bestehend, dass man in dem Verfahren der Patentanmeldung B 9514. Anspr. 1. das Schwefelsäuremonohydrat durch gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure ersetzt.

PATENTANMELDUNG C. 2883. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.*)

Verfahren zur Darstellung von Oxyäthern des α-Naphtylamins und deren Sulfosäuren.

Versagt April 1890. Vom 26. März 1889.

17,2 kg β-Naphtoläthyläther werden bei 30—40° in 50 kg Salpetersäure (40° B.) eingetragen, das gebildete Mononitroäthoxynaphtalin wird abfiltrirt und gewaschen. Das Rohproduct besteht aus 2 Isomeren, von denen das vorzugsweise gebildete bei 105°, ein kleiner Theil bei 80° schmilzt. Für die technische Verwerthung ist die Trennung nicht immer erforderlich.

In derselben Weise werden erhalten: α-Nitro-β-naphtolmethyläther, Schmelzpunkt 127°, α-Nitro-β-naphtolamyläther, Schmelzpunkt 58°, α-Nitro-β-naphtolbenzyläther, Schmelzpunkt 141°.

Die Aether des α-Naphtols verhalten sich analog. Werden diese Nitrokörper mit Reductionsmitteln behandelt, so tritt selbst bei Anwendung stark saurer Reagentien keine

*) Vergl. Mon. scient. 1889 S. 1466.

Verseifung ein und man erhält die Aether der Hydroxynaphtaline.

108 kg α-Nitro-β-naphtoläthyläther werden in 300 l Alkohol gelöst, mit 180 kg Eisenpulver versetzt und allmählich 350 kg Salzsäure (20° B.) zugegeben. Nach dem Abdunsten des Alkohols nimmt man mit 2000 l kochendem Wasser auf, filtrirt und lässt erkalten, wobei sich das salzsaure Salz der neuen Base in farblosen Nadeln abscheidet. Das Sulfat ist in Wasser sehr schwer löslich. Die freie Base $C_{10}H_6OC_2H_5$ $\beta NH_2 \alpha$ schmilzt bei 50° und destillirt unzersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit violetter Fluorescenz.

Die Sulfosäuren der Oxyläther des α-Naphtylamins lassen sich durch vorsichtiges Sulfuriren derselben gewinnen. Besser ist es, die Nitronaphtolüthersulfosäuren zu reduciren, die mit grosser Leichtigkeit durch Behandeln der Sulfo-β-naphtoläther mit Salpetersäure erhalten werden. Die Sulfonaphtoläther selbst werden durch Aetherificiren der Naphtolsulfosäuren oder durch Sulfiren der Naphtoläther dargestellt.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Benzyläther der α-Amidonaphtole durch Behandeln der entsprechenden Nitronaphtoläther mit Reductionsmitteln.
2. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der unter 1. genannten Basen durch Reduction der entsprechenden α-Nitromonosulfonaphtoläther.

A. P. 421640 (A. Weinberg A. to Cassella).
Fr. P. 198074, 198075.

Die Sulfosäuren des β-Aethoxy-α-naphtylamins scheinen Verwendung zur Darstellung von blauschwarzen Disazofarbstoffen zu finden.

No. 49857. Kl. 22. Dr. OTTO N. WITT in WESTEND-CHARLOTTENBURG.

Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Verfahren zur Darstellung von Amido-β-naphtol- und α-β-Dioxynaphtalindisulfosäuren.

Vom 13. Januar 1889 ab.

Ausgelegt d. 1. Juni 1889. — Ertheilt d. 23. October 1889.

Sulfosäuren des benachbarten α-β-Dioxynaphtalins (β-Hydronaphtochinons) sind bis jetzt nicht bekannt gewesen. Disulfosäuren dieses Körpers lassen sich auf nachfolgende Weise leicht und glatt gewinnen.

Wenn man die aus einer der beiden bekannten Disulfosäuren R und G des β-Naphtols oder aus einem Gemisch derselben mit Hülfe beliebiger Diazoverbindungen in bekannter Weise hergestellten Azofarbstoffe mittelst saurer Zinnchlorürlösung reducirt, so erhält man eine farblose Lösung, welche neben dem zur Diazotirung benutzten, bei der Reduction regenerirten Amin das saure Natriumsalz einer Amido-β-naphtoldisulfosäure enthält, welches aus dieser Lösung durch Zusatz von Kochsalz in krystallisirter Form abgeschieden werden kann.

Beispiel: 40 kg des unter dem Namen „Orange G" im Handel bekannten Natriumsalzes der Anilin-azo-β-naphtoldisulfosäure werden in 250 l siedenden Wassers gelöst. Zu dieser Lösung fügt man die warme Auflösung von 45 kg Zinnchlorür in 50 l Salzsäure (spec. Gew. 1,19), worauf alsbald völlige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Löst man in der erhaltenen farblosen Lösung 60 kg Kochsalz auf, so scheidet sich alsbald das saure Natriumsalz der Amidonaphtoldisulfosäure

$$C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases}$$

in weissen Krystallen ab, welche gesammelt und getrocknet werden können.

Dieses Salz erleidet, wenn man es in siedendem Wasser auflöst und die Lösung kurze Zeit im Sieden erhält, eine moleculare

Umlagerung, welche durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases} + H_2O$$

$$= C_{10}H_4\begin{cases}OH\\OH\\SO_3NH_4\\SO_3Na\end{cases},$$

d. h. das saure Natriumsalz der Amido-β-naphtoldisulfosäure verwandelt sich unter Wasseraufnahme in das neutrale Natrium-ammoniumsalz der entsprechenden Dioxynaphtalindisulfosäure, und zwar treten sämmtliche beschriebenen Erscheinungen in ganz gleicher Weise ein, ob nun ein Derivat der einen oder der anderen der beiden bekannten Naphtoldisulfosäuren oder ein Gemisch beider als Ausgangsproduct zur Anwendung kam.

Die enstandenen Disulfosäuren des Dioxynaphtalins sind ausserordentlich leicht löslich. Behufs ihrer Verwendung ist eine Abscheidung gar nicht erforderlich, sondern die durch Aufkochen der Amidonaphtolverbindung mit Wasser erhaltene Lösung kann direct benutzt werden. Diese Benutzung gründet sich darauf, dass diese Lösung fast in allen Eigenschaften einer Auflösung von Tannin entspricht und sich in Folge dessen zu allen Anwendungen eignet, für welche bisher Tannin benutzt wurde. Sie fällt z. B. eine mit Essigsäure leicht angesäuerte Leimlösung und lässt sich daher zum Gerben thierischer Häute benutzen. Sie fällt ferner die Auflösungen aller basischen Anilinfarbstoffe und kann daher in der Färberei und namentlich im Baumwolldruck statt des Tannins als Beize angewendet werden. Aus diesem Grunde sollen die Disulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins als „Naphtotannine" bezeichnet werden.

Patent-Ansprüche:

1. Die Bereitung der sauren Natriumsalze der Amido-β-naphtoldisulfosäuren durch Reduction der entsprechenden Azofarbstoffe (Orange G, Ponceau 2G, Orange III, Ponceau GT, Ponceau RT, Ponceau G, Scharlach G, Ponceau 2 R, Ponceau 3 R, Phenetolroth, Coccinin B, Kresolroth, Krystallponceau, Echtroth B, Bordeaux G und B, Thiorubin, Neucoccin, Echtroth D, Benzidinblau) mit saurer Zinnchlorürlösung und Abscheidung des gebildeten Productes mit Kochsalz.
2. Die Herstellung von Salzen der Disulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins durch Kochen der in Anspruch 1. erwähnten sauren Natriumsalze mit Wasser.

Nähere Angaben über die interessante Umsetzung der Amido-β-naphtolsulfosäuren gab O. N. Witt, Ber. XXI 3468. Die entstehenden α-β-Dioxynaphtalinsulfosäuren besitzen auffallender Weise die Fähigkeit, sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu vereinigen, während sich die analogen Brenzcatechinderivate nicht combiniren lassen. Als Ersatz für Tannin zum Beizen etc. sind die Verbindungen nicht benutzt. Bezüglich der hierbei entstehenden Farbstoffe vergl. D. R. P. 49872, 49979.

Amido-β-naphtolsulfosäuren und speciell die aus Schaeffer'scher Säure abgeleitete Amido-β-naphtolmonosulfosäure $NH_2 : OH : SO_3H = 1:2:6$ finden (als Alkalisalze) in der Photographie zum Entwickeln Verwendung (M. Andresen). Letzt genannte Verbindung wird in Form ihres sauren Natronsalzes $C_{10}H_5OH\,NH_2SO_3Na + 2^1/_2H_2O$ unter der Bezeichnung Eikonogen von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebracht. Vergl. M. Andresen, Vierteljahrsschrift für Farbenindustrie I. S. 187.

No. 50506. Kl. 22. Dr. OTTO N. WITT in WESTEND-CHARLOTTENBURG.

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Verfahren zur Darstellung von α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure.

Vom 5. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 19. August 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Monosulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins sind bisher nicht bekannt. Eine derartige Säure lässt sich aus der vom Erfinder (Ber. d. d. ch. Ges. XXI. S. 3475) beschriebenen

und schon von Meldola (Journ. Chem. Soc., 1881, I, S. 47) und Griess (Ber. d. d. chem. Ges. XIV, S. 2042) beobachteten Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure auf ähnliche Weise erhalten, wie aus dem Amido-β-naphtol das α-β-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon) gewonnen wird, nämlich durch Oxydation zu β-Naphtochinonsulfosäure und nachfolgende Reduction.

Die zur Darstellung von β-Naphtochinon aus Amido-β-naphtol von Stenhouse und Groves vom Erfinder benutzten Oxydationsmittel (Kaliumbichromat bezw. Eisenchlorid) sind zur Bereitung der β-Naphtochinon-β-monosulfosäure in praktisch hinlänglicher Weise nicht anwendbar.

Beispiel I. Oxydation mit Salpetersäure.

Zu reiner Salpetersäure vom spec. Gew 1,2 fügt man allmählich und unter Umrühren bei guter Kühlung ihr eigenes Gewicht reiner (durch Auflösen in Natriumbisulfit oder Monosulfit, Filtriren und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigter) Amido-β-naphtol-β-sulfosäure. Dieselbe löst sich unter Gelbfärbung. Die Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei goldgelber Krystalle des Ammoniaksalzes der β-Naphtochinon-β-monosulfosäure. Diese Krystalle werden abgepresst, sofort in kaltem Wasser gelöst und mit soviel einer Lösung von schwefliger Säure versetzt, dass die zunächst sich sehr dunkel färbende Lösung wieder farblos wird. Diese Lösung wird eingedampft, wobei das Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure in weissen, perlglänzenden Blättern sich ausscheidet.

Beispiel II. Oxydation mit Brom.

Zu 11 Gewichtstheilen reiner, mit Wasser zum Brei angeschwemmter und mit Eis versetzter Amido-β-naphtol-β-sulfosäure lässt man unter Umrühren 9 Gewichtstheile Brom hinzufliessen. Es entsteht eine klare, tiefgelbe Lösung, welche sofort bis zur völligen Entfärbung mit wässeriger schwefliger Säure versetzt und dann eingedampft wird, wobei sich ebenfalls das Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure ausscheidet.

Beispiel III. Oxydation mit Bleisuperoxyd.

Zu 11 Gewichtstheilen reiner mit Wasser zum Brei angeschlemmter und mit 6 Gewichtstheilen Schwefelsäure versetzter Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure lässt man unter Kühlung 1,2 Gewichtstheile Bleisuperoxyd in feinster Vertheilung in Pastenform hinzufliessen. Die entstandene gelbe Lösung wird vom Niederschlag abgetrennt und mittelst wässeriger schwefliger Säure reducirt und in beschriebener Weise weiter behandelt.

Das nach einem der genannten oder einem ähnlichen Verfahren erhaltene Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure ist ein luftbeständiger, weisser Körper, welcher sich in Wasser leicht löst. Diazoverbindungen reagiren auf die Lösung unter Bildung von Azofarbstoffen.

Patent-Anspruch:

Die Darstellung von α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure bezw. deren Salzen durch Oxydation der Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure mittelst Salpetersäure, molecularem Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure und Reduction der entstandenen β-Naphtochinonmonosulfosäure mittelst schwefliger Säure.

Die obige Darstellungsmethode der 1,2 Dioxynaphtalinsulfosäuren ist natürlich nicht so bequem, wie die des vorhergehenden Patents und wurde nur geschützt, um Umgehungen zu verhindern.

PATENTANMELDUNG D. 4121. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtylamindisulfosäure.

Vom 24. December 1889. — Ausgelegt d. 16. Juni 1890.

Die in D. R. P. 41957 beschriebene α-Naphtylamindisulfosäure II, deren Kalksalz in 80 % Alkohol löslich ist, hat sich bis jetzt als technisch werthlos erwiesen, da dieselbe aber in ziemlich bedeutender Menge (ca. 30 % des Sulfirungsgemisches) entsteht, so muss ein Verfahren zur Verwendung dieser Säure als Fortschritt betrachtet werden. Beim Schmelzen des Natriumsalzes dieser Säure mit Aetznatron wird sowohl die Amido- als auch eine Sulfogruppe mit Leichtigkeit durch Hydroxyl ersetzt. Die so entstehende Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche eine α-Hydroxylgruppe enthält, krystallisirt aus salzhaltigem Wasser in schmalen Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das neutrale Natriumsalz ist in starkem Alkohol (95 %) sehr leicht löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in schmalen Blättchen. Mit Diazoverbindungen erzeugt sie rothe bis blaue Azofarbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch Schmelzen von α-Naphtylamindisulfosäure II, D. R. P. 41957 mit Aetznatron.

Da α-Naphtylaminsulfosäure II als sulfurirte Naphthionsäure zu betrachten ist, vergl. S. 235, die Sulfogruppe letzterer der Einwirkung von Alkalien gegenüber recht beständig ist, dürfte der oben beschriebenen Dioxynaphtalindisulfosäure die Stellung $OH:OH:SO_3H = 1:6:4$ zukommen. Ueber ihre technische Verwerthbarkeit liegen noch keine näheren Mittheilungen vor.

PATENTANMELDUNG F. 4153. Kl. 22.

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.

Versagt April 1890. Vom 5. Mai 1889. — Ausgelegt d. 5. August 1889.

Erhitzt man die Salze der D. R. P. 3229 beschriebenen β-Naphtoldisulfosäuren G und R mit Aetzalkalien bei Temperaturen von 200—280° so lange, bis eine in Wasser gelöste Probe die charakteristische Fluorescenz der erwähnten Salze eben nicht mehr zeigt, so ist aus der angewandten Naphtoldisulfosäure eine Dioxynaphtalindisulfosäure entstanden.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

35 kg naphtoldisulfosaures Natron werden in wenig Wasser gelöst mit 15—20 kg Aetznatron in einem Autoclaven mit Rührwerk 3—7 Stunden auf 220—230° bis zum Verschwinden der Fluorescenz erhitzt. An Stelle von Aetnatron kann man ein anderes Alkali verwenden. Ebenso kann man an Stelle des Druckkessels offene Gefässe verwenden. Die Menge des angewendeten Alkalis variirt die einzuhaltende Temperatur und die Zeitdauer der Schmelze.

Nach Vollendung der Schmelze giesst man in Wasser, säuert stark an und lässt erkalten. Das dioxynaphtalindisulfosaure Natron scheidet sich krystallisirt aus und wird wie üblich gewonnen. Man kann dasselbe auch nach Entfernung der schwefligen Säure direct weiter verarbeiten.

Die aus den erwähnten zwei Naphtoldisulfosäuren entstandenen Producte sind sowohl unter einander als auch von der in D. R. P. 42261 beschriebenen Dioxynaphtalinmonosulfosäure verschieden.

Bei Anwendung von β-Naphtoldisulfosäure R erhält man dioxynaphtalinmonosulfosaures Natron, welches in Kochsalzlösung sehr schwer löslich ist und aus seiner Lösung in Wasser durch Kochsalz-

lösung in glänzenden Blättchen gefällt wird. Ein Tropfen Eisenchloridlösung erzeugt in seiner neutralen wässerigen Lösung eine beständige intensive Violettfärbung, welche mit Soda in Braunroth umschlägt; durch einige Tropfen Schwefelsäure wird die violette Lösung entfärbt, doch kehrt die Färbung durch Zusatz der genügenden Menge Alkali wieder. Ein Tropfen Chlorkalklösung erzeugt in verdünnter wässeriger Lösung eine bernsteingelbe Färbung, welche bei weiterem Zusatz vollständig verschwindet.

Das aus Naphtoldisulfosäure G erhaltene dioxynaphtalinmonosulfosaure Natron ist in Kochsalzlösung bedeutend leichter löslich als das eben beschriebene Isomere. Es löst sich darin leicht in der Hitze und krystallisirt in centimeterlangen dicken Nadeln. Mit Eisenchlorid liefert die Säure eine rasch verbleichende grüngelbe Färbung, mit Chlorkalklösung eine, auch auf Zusatz eines Ueberschusses beständige intensive Rothfärbung und unterscheidet sich hierdurch scharf von der aus R-Salz entstehenden.

Mit Diazoverbindungen vereinigen sich die beiden isomeren Säuren zu 2 Reihen von Farbstoffen, die von gelb bis violett nüancirt sind und auch auf Beizen ziehen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von dioxynaphtalinmonosulfosauren Salzen durch Verschmelzen der in D. R. P. 3229 beschriebenen Naphtoldisulfosäuren mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck bei 200—280°.

OH OH

PATENTANMELDUNG F. 4154. Kl. 22.
FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Dioxynaphtalindisulfosäure.

Vom 6. Mai 1889. — Ausgelegt d. 7. November 1889. *November 1890 versagt.*

45 kg β-naphtoltrisulfosaures Natron D. R. P. 22038 werden mit 15—20 kg Aetznatron und wenig Wasser im Autoclaven mit Rührwerk 3—4 Stunden auf 230—240° bis zum Verschwinden der grünen Fluorescenz (in einer Probe der wässerigen Lösung) erhitzt. An Stelle des Aetznatrons kann ein anderes Alkali, an Stelle des Druckkessels können offene Gefässe angewendet werden. Die Menge des angewandten Alkalis variirt die einzuhaltende Temperatur und Zeitdauer der Operation.

Nach Vollendung der Schmelze giesst man in Wasser, säuert stark an und lässt erkalten. Das dioxynaphtalindisulfosaure Natron scheidet sich mikrokrystallinisch aus und wird wie üblich gewonnen oder nach Vertreiben der schwefligen Säure in Lösung verarbeitet.

Es löst sich sehr leicht in Wasser; aus heisser Kochsalzlösung krystallisirt es beim Erkalten aus. Eisenchlorid färbt die neutrale Lösung anfangs reinblau, später graublau, durch einige Tropfen Schwefelsäure schlägt die Farbe in schwachgrünlichgelb um.

Mit Diazoverbindungen, z. B. Diazoxylol oder Diazocumol, giebt diese Dioxynaphtalindisulfosäure rein rothe und klare Farben zum Unterschied von der nach D. R. P. 40893 erhaltenen, welche mit Diazoverbindungen braune Farbstoffe liefert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von dioxynaphtalindisulfosauren Salzen durch Erhitzen der in D. R. P. 22038 beschriebenen β-naphtoltrisulfosauren Salze mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck auf 200 bis 280°.

No. 45549. Kl. 22. EWER & PICK in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines Naphtylendiamins.

Erloschen Februar 1889.

Vom 4. November 1887 ab.

Es ist von den Erfindern beobachtet worden, dass sich die Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak oder Ammoniak entbindenden Mitteln sehr leicht in die entsprechenden Naphtylendiamine überführen lassen.

Zur Darstellung eines Naphtylendiamins aus dem α-α-Dioxynaphtalin, erhalten aus der sogenannten Armstrong'schen α-α-Naphtalindisulfosäure, verfährt man wie folgt:

Man erhitzt 1 Theil α-α-Dioxynaphtalin mit 5 Theilen bei —10° gesättigter bezw. mit 10 Theilen käuflicher Ammoniaklösung im Druckgefäss anfänglich auf 150—180° und schliesslich auf 250—300°. Nach ca. 8—10 stündiger Einwirkungsdauer ist das Dioxynaphtalin in das entsprechende Naphtylendiamin übergeführt. Beim Oeffnen des Druckgefässes findet sich das Naphtylendiamin zum grössten Theil in feinen Nadeln auskrystallisirt. Das entstandene Naphtylendiamin sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 188—190° schmelzen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Naphtylendiamin erhält man eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen werthvolle Farbstoffe ergiebt.

Stellung der Amidogruppen	α_1 α_2	α_1 α_3	α_1 α_4	α_1 β_1	
Literatur	Perkin, Ann. 137, 359, Liebermann & Dittler Ber. 6, 945, Griess Ber. 15, 2192	Zinin, Ann. 85, 328, deAguiarBer. 3, 27, Ber. 7, 306, Ladenburg Ber. 11, 1651, Griess, Ber. 15, 2192	deAguiarBer. 3, 27, Ber. 7, 306, Atlerberg, Ber. 10, 550, Ladenburg, Ber. 11, 1651, Griess, Ber. 15, 2192	Griess, Ber. 15, 2192, Lawson, Ber. 18, 800 u. 2425, Kereff, Ber. 19, 179, Sellmann & Remy, Ber. 19, 801	
Darstellungsweise	aus α-Nitronaphtylamin durch Reduction, aus Azoverbindungen des α-Naphtylamins	aus α-Dinitronaphtalin	aus β-Dinitronaphtalin	durch Reduction aus Azoverbindungen des β-Naphtylamins	aus α_1-α_3-Dioxynaphtalin
Krystallform	Blättchen	Nadeln	Nadeln	Blättchen	Nadeln
Schmelzpunkt	120°	189,5°	66,5°	98°	189°
Chlorhydrat	Blättchen	Nadeln (?)	—	Blättchen	Blättchen
Sulfat	—	Nadeln	—	Blättchen	Nadeln
Verhalten des Chlorhydrats gegen Eisenchlorid	grüne Färbung	grüne Färbung dann blauer Niederschlag	kastanienbrauner Niederschlag	grün, dann gelbe Färbung zuletzt brauner Niederschlag	blaue Färbung dann Niederschlag
Verhalten gegen salpetrige Säure	lösliche Tetrazoverbindung	lösliche Tetrazoverbindung	zinnoberrother Niederschlag	—	lösliche Tetrazoverbindung
Verhalten der Azofarbstoffe gegen ungeb. Baumwolle	tingiren nicht	tingiren	—	—	tingiren

In vorstehender Tabelle sind die Eigenschaften des aus dem α_1-α_3-Dioxynaphtalin erhaltenen Naphtylendiamins und diejenigen seiner Derivate mit den Isomeren verglichen. Es ergiebt sich daraus, dass das so erzeugte Naphtylendiamin identisch ist mit demjenigen Naphtylendiamin, welches durch Reduction des α - Dinitronaphtalins entsteht (Zinin, Ann. 52, 361). Charakteristisch ist der gleiche Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Eisenchlorid, sowie die Nüance der Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct anfärben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Naphtylendiamins durch Erhitzen des α-α-Dioxynaphtalins aus der sogenannten Armstrongschen α-α-Naphtalindisulfosäure mit Ammoniak oder Ammoniak entbindenden Mitteln auf Temperaturen von 150—300°.

Die Darstellung des technisch kaum verwertheten 1,5 Diamidonaphtalins, dessen Farbstoffderivate durch D. R. P. 39954 B. I. S. 525, geschützt sind, erfolgt einfacher durch Reduction von 1,5 (α) Dinitronaphtalin, das sich unter geeigneten Bedingungen fast ausschliesslich beim Nitriren von Naphtalin bildet.

No. 45788. Kl. 22. EWER & PICK in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Naphtylendiaminen.

Zusatz zu No. 45549 vom 4. November 1887.

Vom 18. November 1887 ab. ***Februar 1889 erloschen.***

Wie bereits in der Patentschrift No. 45549, betreffend die Darstellung eines α-α-Naphtylendiamins, ausgeführt worden ist, lassen sich sämmtliche Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak bezw. Ammoniak entbindenden Mitteln leichter als die Monooxyderivate des Naphtalins in die entsprechenden Amidoderivate überführen. Alle so entstehenden Naphtylendiamine sind von sehr wesentlichem technischen Interesse, da aus denselben Azofarbstoffe erzeugt werden können, welche ungebeizte Baumwolle direct anfärben. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich von den bekannten Benzidinderivaten durch ihre Unempfindlichkeit gegen Säuren.

Es wurden Naphtylendiamine dargestellt:

1. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bezw. aus der entsprechenden Naphtolsulfosäure;
2. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bezw. aus der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure.
3. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der β-Naphtalindisulfosäure bezw. der entsprechenden Naphtolsulfosäure (Patent No. 45229.)

Zur Gewinnung dieser Naphtylendiamine wird in der Weise verfahren, dass die entsprechenden Dioxynaphtaline mit Ammoniak oder Ammmoniaksalzen in Druckgefässen auf Temperaturen von 150—300° erhitzt werden.

Nach einigen Stunden findet sich beim Oeffnen das entstandene Naphtylendiamin auskrystallisirt vor. Die salzsauren Salze der drei neuen Naphtylendiamine sind in Wasser leicht löslich und lassen sich durch Behandeln mit salpetriger Säure leicht in Tetrazoverbindungen überführen.

Das der α-Naphtalindisulfosäure entsprechende Naphtylendiamin schmilzt bei 161°.

Das der β-Naphtalindisulfosäure entsprechende β_1, β_3-Naphtylendiamin schmilzt bei 216—218°.

Das der α-β-Naphtalindisulfosäure entsprechende Naphtylendiamin erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Besonders leicht sind die isomeren 3 Naphtylendiamine durch die aus den Tetrazoverbindungen derselben entstehenden Azofarbstoffe zu unterscheiden. Durchweg erhält man durch Combination der Tetrazoverbindung desjenigen Naphtylendiamins, welches

bezüglich der Stellung der Amidogruppen der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bezw. der β-Naphtolsulfosäure von Schaeffer entspricht, mit Phenolen und Aminen die blauesten bezw. die rothesten Nüancen.

Es ist diesem Naphtylendiamin die Constitution

$$C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} NH_2 (\beta_1) \\ NH_2 (\beta_3) \end{matrix}$$

zuzuschreiben.

Bezüglich der Nüancen der erzielten Azofarbstoffe folgt diesem in der Farbenscala das bekannte α_1-α_3-Naphtylendiamin (De Aguiar Ber. 3, 27 Zinin. Ann. 85, 328, Patent No. 45549). Die aus diesem entstehenden Azofarbstoffe sind bereits wesentlich violetter bezw. gelber, als die aus dem Vorgenannten erhaltenen.

Noch violettere bezw. gelbere Nüancen erzielt man durch Combination der Tetrazoverbindung desjenigen Naphtylendiamins, welches der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bezw. der β-Naphtolsulfosäure des Patentes No. 42112 entspricht.

Nach dem bisher vorliegenden wissenschaftlichen Material ist dasselbe als β_1-β_4-Naphtylendiamin zu bezeichnen.

Diejenigen Azofarbstoffe, welche aus dem α-β-Naphtylendiamin, entsprechend dem α-β-Dioxynaphtalin des Patentes No. 45229, entstehen, unterscheiden sich sehr wesentlich durch den ihnen fast durchweg eigenthümlichen braunen Ton.

Was die anderen bereits früher bekannten Naphtylendiamine betrifft, so lassen sich aus denselben entweder überhaupt keine Tetrazoverbindungen erhalten oder die entsprechenden Azofarbstoffe besitzen nicht das Vermögen, direct die Baumwolle anzufärben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung neuer Naphtylendiamine in der durch das Haupt-Patent (No. 45549) geschützten Weise durch Erhitzen der nachstehend bezeichneten Dioxynaphtaline mit Ammoniak bezw. Ammoniaksalzen:

a. des Dioxynaphtalins, entstehend aus der sogenannten α-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bezw. aus der entsprechenden Naphtolmonosulfosäure;
b. des Dioxynaphtalins, entstehend aus der sogenannten β-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bezw. aus der entsprechenden Naphtolmonosulfosäure;
c. des Dioxynaphtalins, entstehend aus der α-β-Naphtalindisulfosäure des Patentes No. 45229.

Vergl. Fr. P. 188441.

Technische Verwendung hat bisher keines der 3. Naphtylendiamine gefunden, sowohl wegen der Schwierigkeit der Darstellung als auch namentlich, weil die aus ihnen abgeleiteten Disazofarbstoffe die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle anzufärben, nur in sehr geringem Maasse besitzen. Ueber 2,6 und 2,7 Naphtylendiamin liegen noch einige kurze Angaben von Bamberger und Schieffelin, Ber. XXII 1384 und M. Lange, Chem. Ztg 1888 S. 856 vor.

2,8 Naphtylendiamin ist nicht flüssig, sondern fest und schmilzt bei 117° (unveröffentl. Beob.)

No. 47816. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung von β-δ-Amidonaphtol.

Vom 15. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 4. Februar 1889. — Ertheilt d. 22. Mai 1889.

1 kg gut getrocknetes β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron wird nach und nach in ein auf 260° erhitztes Gemisch von 2 kg Aetznatron in 2 l Wasser eingetragen und während 2—3 Stunden bei einer Temperatur von 260—300° verschmolzen. Die Schmelze wird hierauf gepulvert und in 7 l heissem Wasser gelöst. Man neutralisirt die stark alkalische Lösung zum Theil durch Zusatz von Salzsäure und filtrirt die ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Im Filtrat ist das neue Amidonaphtol in Form des Natronsalzes vorhanden. Man säuert hierauf mit Salzsäure an, filtrirt von in geringer Menge sich

ausscheidenden schwarzen Flocken ab und fällt das eingedampfte Filtrat mit Sodalösung.

Das β-α-Amidonaphtol scheidet sich hierbei in Form einer grauweissen Masse ab.

Dasselbe löst sich leicht in verdünnten kaustischen Alkalien und Säuren auf. In Wasser löst es sich schwierig, leicht dagegen in Aether und Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen, concentrisch gruppirten Nädelchen. Bei 200° sintert es zusammen und sublimirt bei dieser Temperatur unter Zersetzung.

Das β-δ-Amidonaphtol wird zur Darstellung von Farbstoffen verwendet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von β-δ-Amidonaphtol, darin bestehend, dass in dem durch Patent No. 44792 geschützten Verfahren an Stelle der in Anspruch 1. genannten m-Amidobenzolsulfosäure die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure mit Aetzalkalien bei 260—300° verschmolzen wird.

Fr. P. 190096.

Ueber eine technische Verwendung dieses beständigen 2,7 Amidooxynaphtalins liegen noch keine weiteren Mittheilungen vor.

No. 50142. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-α-amidonaphtol.

Zusatz zu No. 47816 vom 15. December 1888.

Vom 1. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 25. Juli 1889. — Ertheilt d. 13. November 1889.

10 kg Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure oder deren Natronsalz werden in ein schmelzendes Gemisch von 20 kg Aetznatron und 10 kg Wasser eingetragen und so lange bei einer Temperatur von 280—290° verschmolzen, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe keine Abscheidung von unveränderter Sulfosäure ergiebt.

Die Reaktion verläuft sehr glatt und ist nach ca. $^1/_2$ Stunde vollendet. Die Schmelze kann mit demselben Erfolg auch mit einer verdünnteren Lauge im Druckgefäss vorgenommen werden; die Reaktionsdauer ist dann aber entsprechend zu verlängern.

Die Schmelze wird in 60 l Wasser gelöst, mit Salzsäure theilweise neutralisirt, filtrirt, das Filtrat schwach angesäuert und das Dimethyl-α-amidonaphtol mit Soda ausgefällt, abfiltrirt und getrocknet.

Wird an Stelle der Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäure die Monoäthyl- oder Diäthyl-α-naphtylaminsulfosäure verwendet, so erhält man auf analoge Weise Monoäthyl bezw. Diäthyl-α-amidonaphtol.

Durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff oder einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Ligroïn wird das Dimethyl-α-amidonaphtol in Form sechsseitiger Täfelchen vom Schmelzpunkt 112° erhalten. Es löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in Nadeln. Es löst sich ferner leicht in kaustischen Alkalien und Säuren auf. Das Chlorhydrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten alkalischen Lösung in Form sechsseitiger Täfelchen aus.

Das Produkt dient zur Herstellung von Farbstoffen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-α-amidonaphtol, darin bestehend, dass an Stelle der im Patent No. 47816 angeführten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure die Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure (erhalten aus Dimethyl-α-naphtylamin und schwach rauchender Schwefelsäure) nach dem durch Patent No. 44792 geschützten Verfahren mit Aetzalkalien verschmolzen wird.

No. 49448. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von α-Amidonaphtol aus der Naphtalindisulfosäure.

Vom 13. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 20. Mai 1889. — Ertheilt d. 25. September 1889.

In dem Patent No. 46307 findet sich die Angabe, dass beim Erhitzen von Naphthionsäure mit Alkalien die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird und eine Naphtolsulfosäure entsteht. Bei der Uebertragung dieses Verfahrens auf die Isomeren der Naphthionsäure wurde beobachtet, dass die Reaction keine allgemeine ist, sondern dass der Verlauf derselben von der Constitution der Amidonaphtalinsulfosäure abhängt. Während nämlich bei der Naphtionsäure sich die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht, findet in anderen Fällen ein Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe statt. Im letzteren Falle entstehen daher nicht Naphtolsulfosäuren, sondern Amidonaphtole. Dies tritt z. B. bei der Laurent'schen Amidonaphtalinsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure) ein. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,NH_2\\(5)\,SO_3Na\end{cases} + NaOH = C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,NH_2\\(5)\,OH\end{cases} + SO_3Na_2$$

Das neue Amido-α-naphtol unterscheidet sich von den beiden bisher bekannten isomeren Verbindungen in folgender sehr charakteristischer Weise:

	β-Amido-α-naphtol (o-Amidonaphtol) $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,OH\\(2)\,NH_2\end{cases}$	α-Amido-α-naphtol (p-Amidonaphtol) $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,OH\\(4)\,NH_2\end{cases}$	α_1-α_3-Amidonaphtol (aus Laurent'scher Säure) $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,OH\\(5)\,NH_2\end{cases}$
Liefert mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure	β-Naphtochinon	α-Naphtochinon	weder α- noch β-Naphtochinon, sondern braunschwarzen Niederschlag
Liefert beim Schütteln der ammoniakalischen Lösung mit Luft	grüne Färbung; an der Oberfläche scheiden sich violette, metallglänzende Häutchen des Imidooxynaphtalins aus	schmutzig grüne, bald in gelb übergehende Färbung	schwach rothviolett gefärbte Lösung, die sich nicht merklich beim Stehen verändert
Liefert mit salpetriger Säure	Ausscheidung eines Harzes	eine Lösung	intensiv orangegelbe Lösung
Diazonaphtalinsulfosäure liefert	keinen Farbstoff	keinen Farbstoff	einen kornblumenblauen Farbstoff

Beispiel: 6 kg naphtalindisulfosaures Natrium, 6 kg Aetznatron und 4 l Wasser werden in Autoclaven 8—10 Stunden auf 240—250° C. unter Druck erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann unter möglichstem Abschluss der Luft in überschüssige verdünnte Salzsäure eingetragen.

Die Hauptmenge des Amidonaphtols scheidet sich dabei in Form des salzsauren Salzes in weissen krystallinischen Massen aus. Man filtrirt ab und fällt aus der Mutterlauge durch Neutralisiren mit Soda das in Lösung gegangene Chlorhydrat als Base aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei Gegenwart etwas überschüssiger Salzsäure lässt sich das salzsaure Amidonaphtol leicht reinigen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von α-Amido-α-naphtol durch Erhitzen von Laurent'scher α-Naphtylaminsulfosäure mit Alkalien.

No. 55404. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von 1,8 Amidonaphtol.

Vom 8. November 1889 ab.

Ausgelegt d. 1. September 1890. — Ertheilt d. 31. December 1890.

Durch Verschmelzen der 1,8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. 247, S. 318, und Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. XX, S. 3161) mit Alkalien entsteht ein Amidonaphtol, welches von den bisher bekannten Amidonaphtolen verschieden ist.

Beispiel: 10 kg 1,8-Naphtylaminsulfosäure (bezw. 11 kg des entsprechenden Natronsalzes) werden bei 200—210° innerhalb einer Stunde in das geschmolzene Gemisch von 15 kg Aetznatron, 15 kg Aetzkali und 0,5 kg Wasser eingetragen und 1 bis 1½ Stunden auf 230—240° erhitzt, bezw. so lange, bis eine Probe der Schmelze in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtrirt, beim Erkalten keine Abscheidung von Naphtylaminsulfosäure mehr zeigt.

Die erkaltete Schmelze wird hierauf in eine Mischung von 80 kg Salzsäure (30 % HCl) und 80 l Wasser eingetragen.

Nach dem Aufkochen und Filtriren wird die schwach röthlich gelb gefärbte Flüssigkeit kochend mit 10 kg Glaubersalz versetzt, wodurch das Sulfat des Amidonaphtols als dichter weisser Niederschlag gefällt wird. Nach dem Erkalten wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet.

Das Sulfat des 1,8-Amidonaphtols ist in heissem Wasser wenig, in kaltem Wasser nur spurenweise löslich.

Die aus dem Sulfat durch Natriumcarbonat abgeschiedene Base ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Aus Benzol-Ligroin krystallisirt dieselbe in farblosen langen Nadeln, welche bei 95 bis 97° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Base löst sich sowohl in Alkalien als in Salzsäure.

Besonders hervorzuheben ist die Eigenschaft dieses Amidonaphtols, in saurer Lösung mit Nitrit eine Diazoverbindung zu bilden, welche es befähigt, sich mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen zu vereinigen.

Die nachstehende Tabelle zeigt eine Vergleichung dieses neuen Amidonaphtols mit den bisher bekannten vier Amidonaphtolen.

Base	Bildungsweise	Verhalten gegen				Literatur
		Bromwasser	Salpetrige Säure	Oxydationsmittel	Ammoniak und Luft	
α-Amido-α-naphtol (1,4)	Durch Reduction von 1. α-Nitronaphtol. 2. Azofarbstoffen des α-Naphtols	weissgelbe Nadeln	α-Naphtochinon	α-Naphtochinon	schmutziggrüne, in gelb übergehende Färbung	Liebermann, Ann. 183, 247. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 1796.

Base	Bildungsweise	Verhalten gegen				Literatur
		Bromwasser	Salpetrige Säure	Oxydationsmittel	Ammoniak und Luft	
β-Amido-α-naphtol (1,2)	Durch Reduction von 1. β-Nitro-α-naphtol 2. β-Nitro-α-naphtol	gelbgrüner Niederschlag	harzige Masse	ziegelrother Niederschlag, kein Naphtochinon	grüne Färbung, an der Oberflächescheiden sich violette, mattglänzende Häutchen des Imidooxynaphtalins aus	Liebermann, Ann. 183, 248. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 1311. Liebermann u. Jacobson, Ann. 211, 72.
ε-Amido-β-naphtol (1,2)	Durch Reduction von 1. Nitro-β-naphtol, 2. Nitroso-β-naphtol, 3. Azofarbstoffen des β-naphtols	—	—	β-Naphtochinon	—	Stenhouse und Groves, Ann. 189, 153. P. Jacobson, Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 806. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 1311. Liebermann und Jacobson, Ann. 211, 36.
1,5-Amidonaphtol	Durch Verschmelzen der Laurent'schen α-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien	—	intensiv orangegelbe Lösung	braunschwarzer Niederschlag	schwach violettgefärbte Lösung, die sich an der Luft nicht merklich verändert	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin (Patent No. 49448).
1,8-Amidonaphtol	Durch Verschmelzen von 1,8-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien	gelbgrüne Lösung, dann braune Flocken	Diazoverbindung	Mit Eisenchlorid dunkelgrüner, mit Chromsäure brauner Niederschlag	hellgrüne Lösung, scheidet fast unmittelbar grünliche Häute und Flocken ab	—

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1,8-Amidonaphtol, darin bestehend, dass man die 1,8-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien bei Temperaturen über 200° verschmilzt, bis eine Probe der Schmelze in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtrirt beim Erkalten keine Abscheidung von Naphtylaminsulfosäure mehr zeigt.

No. 53023. Kl. 22. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Verfahren zur Darstellung von Amidooxynaphtalindisulfosäure und Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure.

Vom 7. September 1889 ab.

Ausgelegt d. 20. Januar 1890. — Ertheilt d. 2. Juli 1890.

In der β-Naphtylamintrisulfosäure, welche entsteht, wenn man die in der Patentschrift No. 22038 beschriebene β-Naphtoltrisulfosäure, nach Patent No. 27378 oder wie in Ber. XVI S. 1932 angegeben ist, mit Ammoniak erhitzt, lassen sich durch Schmelzen mit Alkali successive zwei Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzen. Es entstehen auf diese Weise zuerst amidooxynaphtalindisulfosaure Salze, dann amidodioxynaphtalinmonosulfosaure Salze.

I. Zur Darstellung von Amidooxynaphtalindisulfosäure verfährt man folgendermaassen:

100 kg Natronsalz der erwähnten β-Naphtylamintrisulfosäure werden mit 50 kg Wasser und 200 kg Aetznatron gut verrührt und auf 220 bis 260° erhitzt. Die Umsetzung beginnt schon bei 200 bis 210°, braucht aber bis zur Vollendung bei Temperaturen bis 230° längere Zeit (12 bis 18 Stunden). Bei Anwendung von höheren Temperaturen geht sie jedoch schnell vor sich.

Steigert man die Temperatur auf 240 bis 260°, so färbt sich die Schmelze roth und beginnt heftig zu schäumen. Nach kurzer Zeit, 1/4 bis 1/2 Stunde, hört das Schäumen auf und die Schmelze wird dick. In diesem Stadium ist die Ueberführung der β-Naphtylamintrisulfosäure in Amidooxynaphtalindisulfosäure vollendet. Zur Gewinnung dieses Körpers löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure stark an und lässt krystallisiren. Es scheidet sich hierbei das saure Natronsalz der neuen Verbindung in Form eines weissen mikrokrystallinischen Niederschlages aus. Man kann jedoch auch die Lösung der Amidooxynaphtalindisulfosäure nach dem Austreiben der schwefligen Säure direct weiter verarbeiten.

Die freie Amidooxynaphtalindisulfosäure und ihre Salze lösen sich in Wasser sehr leicht auf.

Die sauren Salze zeigen in Lösung eine violettblaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Alkali in Blaugrün umschlägt.

Durch Eisenchlorid entsteht in einer neutralen Lösung der Salze eine dunkelbraune Färbung, welche durch einen Ueberschuss intensiver wird.

Chlorkalklösung erzeugt eine ähnliche Färbung; dieselbe verschwindet jedoch auf Zusatz eines Ueberschusses nach kurzer Zeit vollständig.

Die Amidooxynaphtalindisulfosäure wird im Gegensatz zu den bisher bekannten, nicht diazotirbaren Amidooxynaphtalindisulfosäuren (Witt, Ber. XXI S. 3474) durch salpetrige Säure glatt in eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, hellgelb gefärbte Diazoverbindung übergeführt, welche nach bekannten Methoden verarbeitet, Azofarbstoffe liefert.

II. Erhitzt man die Salze der in I. beschriebenen Amidooxynaphtalindisulfosäure mit Aetzalkalien auf Temperaturen von 240 bis 280°, so wird eine weitere Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt und es entsteht Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure. Z. B. erhitzt man, nachdem der in I. beschriebene Moment des Dickwerdens der Schmelze eingetreten ist, weiter, am besten auf 260 bis 270°, so wird die Schmelze wieder weich, es tritt von Neuem Reaction ein und nach zwei Stunden ist aus der intermediär entstandenen Amidooxynaphtalindisulfosäure Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure entstanden.

Zur Gewinnung dieses Körpers löst man die Schmelze in Wasser und übersättigt stark mit Salzsäure. Hierbei scheidet sich die Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure direct aus der heissen Lösung in Form eines krystallinischen Niederschlages aus und wird durch Filtration gewonnen.

Durch Umlösen und Ausfällen einer verdünnten heissen Lösung des Natronsalzes mit Mineralsäuren erhält man die freie Säure in Form von centimeterlangen, stark glänzenden Nadeln. Man kann auch die erhaltene Lösung der Säure nach dem Ausbringen der schwefligen Säure direct verwenden.

Die freie Säure ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Alkalisalze lösen sich dagegen leicht und mit blauvioletter Fluorescenz.

Die neutralen Lösungen derselben werden durch Eisenchlorid und Chlorkalklösung dunkelbraun gefärbt. Bei Ueberschuss von letzterem Reagens geht die Färbung allmählich unter Trübung in hellbräunlich über.

Durch salpetrige Säure entsteht aus der Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure eine rothgefärbte Diazoverbindung, welche, auf bekannte Weise verarbeitet, Azofarbstoffe liefert.

Die Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure unterscheidet sich ausser durch die analytischen Zahlen noch durch die Schwerlöslichkeit der freien Säure, welche aus heissen, ziemlich verdünnten Lösungen der Salze durch Zusatz von Mineralsäuren gefällt wird, ferner durch die ponceaurothe Färbung ihrer Diazoverbindung von der Amidooxynaphtalindisulfosäure.

In den in I. und II. beschriebenen Schmelzverfahren kann an Stelle des Natronsalzes ein anderes Salz, an Stelle von Aetznatron ein anderes Alkali, an Stelle eines offenen Schmelzkessels ein geschlossenes Druckgefäss in Anwendung kommen.

Die Menge des angewendeten Alkalis variirt die einzuhaltende Temperatur und die Zeitdauer der Einwirkung.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von amidooxynaphtalindisulfosauren Salzen, darin bestehend, dass man die β-Naphtylamintrisulfosäure, welche gebildet wird, wenn man die im Patent No. 22038 beschriebene β-Naphtoltrisulfosäure nach Patent No. 27378 mit Ammoniak behandelt, oder die Salze der erwähnten Säure mit Aetzalkalien, mit oder ohne Anwendung von Druck, auf 200 bis 260° erhitzt.
2. Verfahren zur Darstellung von amidodioxynaphtalinmonosulfosauren Salzen durch Erhitzen:
   a) der Salze der im Patent-Anspruch 1. bezeichneten β-Naphtylamintrisulfosäure;
   b) der nach Patent-Anspruch 1. entstehenden amidooxynaphtalindisulfosauren Salze

mit Aetzalkalien, mit oder ohne Anwendung von Druck auf 240 bis 280° C.

No. 53076. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolmonosulfosäuren.

Vom 8. September 1889 ab.

Ausgelegt d. 20. Januar 1890. — Ertheilt d. 2. Juli 1890.

Erhitzt man die β-Naphtylamindisulfosäuren R und G, welche, wie in der Patentschrift No. 27378, ferner Ber. XVI S. 1932 beschrieben ist, durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes No. 3229 und die β-Naphtoldisulfosäure G der Patente No. 3229 und No. 36491, bezw. durch Sulfuriren von β-Naphtylamin nach dem Verfahren des erloschenen Patentes No. 35019 erhalten werden, mit Alkalien auf 200 bis 280° C., so werden die Sulfogruppen successive durch Hydroxylgruppen ersetzt und man erhält im ersten Stadium Amidonaphtolmonosulfosäuren, welche in folgendem, je nachdem als Ausgangsmaterial β-Naphtylamindisulfosäure R oder G verwendet wird, als Amidonaphtolmonosulfosäure R bezw. G bezeichnet sind.

Beispiel: 30 kg β-Naphtylamindisulfosäure R werden in einem Rührschmelzkessel mit 60 kg Aetznatron und 20 l Wasser gemischt und langsam erhitzt. Man steigert die Temperatur auf 230 bis 250°, hält eine Stunde und erhitzt dann noch 10 Minuten auf 260 bis 280°. Nach dieser Zeit ist die Amidonaphtolmonosulfosäure gebildet.

Zur Gewinnung derselben löst man die Schmelze in Wasser und sättigt mit Salzsäure ab. Die neue Säure fällt aus der heissen Lösung in Form eines krystallini-

schen Niederschlages aus und wird durch Filtration gewonnen.

An Stelle von Aetznatron kann ein anderes Alkali, an Stelle von offenen Gefässen können Druckgefässe verwendet werden.

Die angewendete Menge Alkali variirt die einzuhaltende Temperatur und die Zeitdauer der Einwirkung. Die auf angegebene Weise erhältlichen Amidonaphtolsulfosäuren sind in heissem Wasser sehr schwer löslich; sie unterscheiden sich von allen bisher bekannten, nicht diazotirbaren Amidonaphtolsulfosäuren (Witt, Ber. XXI S. 3474) dadurch, dass sie, mit salpetriger Säure behandelt, Diazoverbindungen geben, welche in üblicher Weise auf Azofarbstoffe verarbeitet werden können.

Die Eigenschaften der Körper sind nachstehend übersichtlich geordnet.

	Amidonaphtolmonosulfosäure	
	R	G
Lösung der neutralen Salze in Wasser	fluorescirt violett	blau
Mit Fe_2Cl_6 ...	anfänglich dunkelblaue Färbung, welche später missfarbig wird	schmutzig bordeauxrothe Färbung
Mit Chlorkalklösung	hellgelbbraune Färbung, welche auf Zusatz eines Ueberschusses rasch verschwindet	dunkelrothbraune Färbung, welche auf Zusstz eines Ueberschusses nur allmählich verschwindet
Diazoverbindung......	rothorange	canariengelb
Combination der letzteren mit R-Salz in alkalischer Lösung	bordeauxroth	violettschwarz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von amidonaphtolsulfosauren Salzen, darin bestehend, dass man β-Naphtylamindisulfosäure R und G, welche, wie im Patent No. 27378, ferner Ber. XVI S. 1932, beschrieben, durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R des Patents No. 3229 und die β-Naphtoldisulfosäure G der Patente No. 3229 und No. 36491, bezw. durch Sulfuriren von β-Naphtylamin nach dem Verfahren des erloschenen Patentes No. 35019 erhalten werden, mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck auf 200 bis 280° C. erhitzt.

Den beiden Amidonaphtolsulfosäuren dürften folgende Structurformeln zukommen:

NH_2, SO_3H, OH — Amidonaphtolsulfosäure R.

OH, NH_2, SO_3H — Amidonaphtolsulfosäure G.

Bezüglich der Verwendung der G.-Säure vergl. D. R. P. 53799, 55024, 55648.

Primulinfarbstoffe.

Der erste Repräsentant dieser interessanten Gruppe von Farbstoffen wurde 1887 von der englischen Firma Brooke Simpson & Spiller unter der Bezeichnung „Primulin“ in den Handel gebracht und erregte durch sein von allen künstlich dargestellten Farbstoffen abweichendes Verhalten sofort allgemeine Aufmerksamkeit. Das Handelsproduct, das in Wasser leicht lösliche Natronsalz einer wasserunlöslichen Amidosulfosäure, ein braungelbes Pulver, wird in alkalischem Bade von ungebeizter Baumwolle direct fixirt (die Bäder werden nicht erschöpft) und ertheilt derselben eine wenig intensive mattgelbe ziemlich seifenechte Färbung. Beim Einbringen der so gefärbten Baumwolle in eine angesäuerte sehr verdünnte Lösung von Natriumnitrit wird die Nüance nur wenig verändert (schwach rothgelb), auf der Faser befindet sich jetzt eine wasserunlösliche ziemlich beständige Diazoverbindung des Primulins, die sich in üblicher Weise mit Phenolen, Aminen und deren Sulfosäuren zu intensiv gefärbten Azofarbstoffen vereinigen lässt. So entsteht beispielsweise beim Passiren der „diazotirten“ und gespülten Baumwolle durch eine verdünnte alkalische β-Naphtollösung ein sehr seifenechtes Roth, das mit Erfolg für billigere Türkischroth-Artikel hergestellt wird. Durch Ersatz des β-Naphtols durch dessen Sulfosäuren lässt sich die Nüance variiren.

Sehr bald nach der Auffindung des Primulins (Februar 1887 durch A. Green) wurde seine (nicht patentirte) Darstellungsmethode auch von anderer Seite ermittelt und der Farbstoff 1888 schon von verschiedenen Farbenfabriken unter den Bezeichnungen „Polychromin, Sulphin, Carnolin, Thiochromogen, Aureolin, Chamäleongelb“ u. a. verkauft. Sehr bald gelang es dann auch die bei der Primulinbildung stattfindenden chemischen Vorgänge aufzuklären, wobei sich herausstellte, dass die Verbindung, welche als die Muttersubstanz der Primulinbase zu betrachten ist, schon längere Zeit bekannt und in einem inzwischen erloschenen Patent (No. 35790 B. I. S. 535) als Thio-p-toluidin, wenn auch nicht ganz correct, beschrieben war.

Die Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin verläuft je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise. Beim Erhitzen beider Substanzen unter Zusatz von Bleiglätte auf 140° entsteht wesentlich Thio-p-toluidin $S(C_6H_3CH_3NH_2)_2$ (Merz und Weith, Ber. IV. 393, Truhlar, Ber. XX. 664),

eine Verbindung, die in der Farbenindustrie nur vorübergehend Verwendung gefunden zu haben scheint, vergl. D. R. P. 34299 B. I. S. 534. Völlig verschieden hiervon sind die Körper, welche sich beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel auf 180° bilden. Zunächst entsteht hierbei das in D. R. P. 35790 beschriebene Thioparatoluidin $C_{14}H_{10}NS . NH_2$, welches durch Destillation (besser unter vermindertem Druck) leicht rein erhalten werden kann und dann aus Alkohol in schönen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° krystallisirt. Nach den Untersuchungen von P. Jacobson, Ber. XXII. 330, Gattermann ibid. 424, Pfitzinger und Gattermann ibid. 1067, kommt dieser gegenwärtig **Dehydrothiotoluidin** genannten Verbindung folgende Constitution zu:

$$CH_3C_6H_3\left\langle{S \atop N}\right\rangle C - C_6H_4NH_2.$$

Durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff entsteht hieraus der Körper

$$CH_3C_6H_3\left\langle{S \atop N}\right\rangle C . C_6H_5,$$

das nächst höhere Homologe des Benzenylamidophenylmercaptans, das zuerst von A. W. Hofmann, Ber. XII. 2359, dargestellt wurde. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Oxydation von Thiobenzanilid $C_6H_5NCSH . C_6H_5$, Jacobson, Ber. XIX. 1068, und durch Wasserabspaltung aus Benzoyl-o-amidothiophenol.

Erhitzt man p-Toluidin mit mehr Schwefel auf höhere Temperatur, so treten complicirter zusammengesetzte Verbindungen auf, indem sich offenbar der Process der Dehydrothiotoluidinbildung mehrfach an demselben Molecül wiederholt. Die hierbei entstehenden Substanzen sind noch nicht eingehender untersucht, sie unterscheiden sich vom Dehydrothiotoluidin durch ihre Schwerlöslichkeit in Lösungsmitteln (vergl. D. R. P. 47102), durch die ausgesprochenere Farbstoffnatur, sowie durch die grössere Affinität ihrer Sulfosäuren zur Baumwollfaser. Aus letzteren besteht offenbar zum grössten Theil das Primulin des Handels. Gattermann (l. c.) stellt für die Base des letzteren folgende mögliche Structurformel auf.

$$CH_3C_6H_3\left\langle{N \atop S}\right\rangle C . C_6H_3\left\langle{N \atop S}\right\rangle C . C_6H_3\left\langle{N \atop S}\right\rangle C . C_6H_3 . NH_2,$$

doch scheinen sich je nach der Dauer und Höhe des Erhitzens und der Menge des zugesetzten Schwefels verschiedene Condensationsproducte zu bilden.

Die vorstehend beschriebene Reaction konnte nach verschiedenen Richtungen für die Farbenindustrie verwerthet werden. Zunächst liegen verschiedene, wenn auch im Princip nicht von einander abweichende Darstellungs- und Trennungsmethoden für das Dehydrothiotoluidin und die Primulinbasen vor. Höhere Homologe dieser Verbindungen, die Dehydrothioxylidine und -cumidine wurden in analoger Weise aus Xylidin und Cumidin (Dahl & Co. Fr. P. 192852 vom 7. September 1888. Cassella & Co. Fr. P. 193253 vom 28. September 1888. Martius Fr. P. 194406, E. P. 1888 No. 17333 hier als Diamidothiostilbenderivat aufgefasst) dargestellt und von R. Anschütz und G. Schultz, Ber. XXII 582, näher beschrieben.

Ein wesentlicher Nachtheil bei der Anwendung des Primulins in der Baumwollfärberei besteht in der Schwierigkeit, eine bestimmte Farbstärke hervorzurufen, da ein späteres Verstärken der Nüance wegen der Entwicklung des Farbstoffs auf der Faser ausgeschlossen ist. Man versuchte deshalb schon fertige Azoderivate des Primulins zum Färben zu verwenden, wobei sich herausstellte, dass die Fähigkeit des Primulins, von ungebeizter Baumwolle fixirt zu werden, auch mehr oder weniger schon in einigen vom Dehydrothiotoluidin und dessen Homologen abgeleiteten Azofarbstoffen hervortritt, für deren Darstellung bereits eine Anzahl von Patenten vorliegt. Von derartigen Farbstoffen sind beispielsweise im Handel: Erika G und B (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation), letztere Marke, eine Combination von Dehydrothio-m-xylidin und ε-α-Naphtoldisulfosäure, Thiazolgelb S (Bayer & Co.), eine Combination von Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit einem zweiten Molecül derselben Verbindung. Die Zahl der technisch verwerthbaren Farbstoffe dieser Art ist offenbar noch nicht erschöpft.

Dehydrothiotoluidin selbst sowie seine Homologen sind nur schwach gelblich gefärbt und besitzen einen sehr wenig ausgeprägten Farbstoffcharakter. Die Farbstärke steigt wesentlich durch Alkylirung, wobei schön gelb färbende Substanzen erhalten werden. So dargestellte Verbindungen basischer wie saurer Natur, welche indess keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzen, sind von der Firma L. Cassella und Co. patentirt und werden als „Thioflavine" in den Handel gebracht.

Nach Feststellung der chemischen Constitution des Dehydrothiotoluidins endlich lag es nahe, Verbindungen dieser Gruppe noch auf anderen Wegen synthetisch zu gewinnen, z. B. durch Einführung von Amidogruppen in das Benzenylamidophenylmercaptan. Diese Versuche scheinen indess bisher keinen praktischen Erfolg erzielt zu haben.

Die Anordnung nachstehender Patente ist folgende:

Darstellung von Dehydrothiotoluidin resp. höheren Condensationsproducten sowie von Sulfosäuren derselben.

D. R. P. 47102. } Dahl & Co.
P. A. D. 3362*. }
D. R. P. 50525. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
52509. Pick, Lange & Co.
53938. L. Cassella & Co.

Darstellung von Azoderivaten daraus.

D. R. P. 48465. Dahl & Co. (Badische Anilin- und Sodafabrik).
51331. } Clayton Aniline Company.
P. A. C. 2643*. }
D. R. P. 53935. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
P. A. D. 3674. Dahl & Co.
D. R. P. 53666. } J. R. Geigy & Co.
P. A. G. 5870. }

Darstellung alkylirter Dehydrothiotoluidine etc. (Thioflavine).

D. R. P. 51738. } L. Cassella & Co.
55333. }

Darstellung von Benzenylamidothiophenol, dessen Amidoderivaten etc.

D. R. P. 51172. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
55222. } Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.
55878. }
50486. K. Oehler.
54921. Remy Erhart & Co.

No. 47102. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Trennung der durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin bei höherer Temperatur entstehenden Thio-p-toluidine mittelst Alkohol und zur Darstellung einer Sulfosäure aus dem in Spiritus schwer löslichen Theile derselben.

Vom 10. Juni 1888 ab.

Ausgelegt d. 17. December 1888. — Ertheilt d. 6. März 1889.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass das Thio-p-toluidin, welches man durch Schwefeln des p-Toluidins nach der Methode des Patentes No. 35790 erhält, kein einheitlicher Körper ist. Zur Erlangung einer für die Sulfurirung geeigneten Base ist es zweckmässig, das p-Toluidin mit mehr Schwefel und bei höherer Temperatur zu behandeln, als im erloschenen Patent No. 35790 angegeben worden war.

Man verfährt am besten wie folgt:

200 kg p-Toluidin werden mit 119 kg Stangenschwefel zusammengeschmolzen, 24 Stunden lang auf 190° und nachher noch während ca. 12 Stunden auf 250° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Anwendung von mehr Schwefel und Einhaltung höherer Temperatur haben keinen Zweck, da der Schwefel dann nicht verbraucht wird und bei der folgenden Sulfurirung hinderlich ist.

Auch das nach diesem Verfahren erhaltene Thio-p-toluidin ist kein einheitlicher Körper. Es besteht aus einem in heissem Alkohol ziemlich leicht und einem schwer löslichen Theil. Kocht man das ganz fein gepulverte und gesiebte rohe Thio-p-toluidin einige Stunden mit starkem Alkohol am Rückflusskühler, so gehen ca. 30 % desselben in Lösung. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren gelingt die Trennung der beiden Körper nicht. Der vom löslichen Theil abgetrennte Rückstand besitzt eine hellgelbe Farbe, löst sich in concentrirter Salzsäure unter Orangefärbung derselben, wird durch Wasser wieder in hellgelben Flocken ausgeschieden, schmilzt bei ca. 236° und ist ohne Weiteres zur Sulfurirung geeignet.

Zur Ueberführung in die Sulfosäure trägt man 50 kg der Base langsam unter starkem Umrühren und Abkühlung in 200 kg 30 proc. rauchende Schwefelsäure ein, erwärmt dann auf ca. 80° und hält so lange auf dieser Temperatur, bis sich eine ausgewaschene Probe der in Wasser unlöslichen Sulfosäure in Soda auflöst.

Hierauf wird filtrirt, vollständig ausgewaschen, und die zurückbleibende, hellgelb aussehende Thio-p-toluidinsulfosäure durch Soda in das Natronsalz übergeführt.

Die mittelst der so gewonnenen Sulfosäure durch Diazotiren und Kuppeln mit Naphtolen u. s. w. auf der Faser hervorzubringenden Farben sind viel schöner und kräftiger als die mit der Sulfosäure des Roh-Thio-p-toluidins erhältlichen. Der Grund dafür liegt darin, dass durch Extraction mit Alkohol ausser etwas Verunreinigungen ein Körper ausgezogen wird, dessen Sulfosäure zwar auch auf der Faser fixirt wird, aber in Combination mit Naphtolen nur schwache Farben liefert.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Abscheidung eines in Alkohol schwer löslichen Thio-p-toluidins durch Auskochen des durch Schmelzen von 2 Theilen p-Toluidin mit 1,2 Theilen Schwefel bei 190—250° entstehenden Thio-p-toluidins mit starkem Alkohol.
2. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des in Alkohol schwer löslichen, nach Patentanspruch 1. erhältlichen Thio-p-toluidins durch Einwirkung von 20—30 proc. rauchender Schwefelsäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur.

A. P. 415359, E. Elsaesser A. to Dahl & Co. Fr. P. 192305, ferner E. P. 1888 No. 6319 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Der in Alkohol lösliche Theil besteht vornehmlich aus Dehydrothiotoluidin, das von der eigentlichen Primulinbase auch durch andere Lösungsmittel, z. B. Schwefelkohlenstoff, getrennt werden kann.

PATENTANMELDUNG D. 3362. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.*)

Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des im Patent No. 35790 beschriebenen Thioparatoluidins.

Vom 14. März 1888. *März 1889 versagt.*

30 kg schwefelsaures Thioparatoluidin (D. R. P. 35790) werden in 90 kg rauchende Schwefelsäure (30 % SO_3) eingetragen und bis zur Alkalilöslichkeit auf 80° erwärmt. Das Sulfurirungsgemisch wird hierauf in Eiswasser gegossen und die unlösliche Sulfosäure abfiltrirt oder durch Kalk in üblicher Weise von der Schwefelsäure getrennt.

Das wasserlösliche Natronsalz der Thioparatoluidinsulfosäure stellt in trocknem Zustand ein schwefelgelbes Pulver dar.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des den wesentlichen Bestandtheil des im Patent No. 35790 beschriebenen Thioparatoluidins bildenden geschwefelten p-Toluidins durch Sulfuriren des schwefelsauren Salzes desselben mit 3—4 Theilen 30 % rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 80—90°.

Fr. P. 191061.

No. 50525. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines geschwefelten Paratoluidins.

Vom 9. Mai 1888 ab.

Ausgelegt d. 20. April 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Zur Herstellung der geschwefelten Base verfährt man am besten in folgender Weise:

10 kg Paratoluidin werden geschmolzen und in dieselben 6—7 kg Schwefel eingetragen; die so erhaltene Schmelze erhitzt man darauf in einem Oelbade auf 200—220°. Es beginnt eine stürmische Schwefelwasserstoffentwickelung. Man steigert die Temperatur bis zu 250° und erhitzt so lange, bis mit Bleipapier kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar ist. Es bildet sich eine tief braungelb gefärbte Schmelze, welche, auf Bleche gegossen und pulverisirt, jenes geschwefelte Product darstellt, das bei der Sufurirung Sulfosäuren liefert, deren Natronsalze ungebeizte Baumwolle gelb färben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer neuen geschwefelten Base des Thioparatoluidins durch Einwirkung von 4 Atomen oder mehr Schwefel auf 2 Molecüle Paratoluidin bei 180° C. übersteigender Temperatur.

E. P. 1888 No. 6319. Fr. P. 190535. Die ursprüngliche Patentanmeldung war ausführlicher und behandelte auch die Darstellung von Sulfosäuren des Thio-p-toluidins resp. der Primulinbase, vergl. Mon. scient. 1889.

*) Vergl. Mon. scient. 1888 S. 1345.

No. 52509. Kl. 22. PICK, LANGE & Co. in AMERSFOORT (HOLLAND).

Verfahren zur Darstellung von geschwefelten Condensationsproducten des Paratoluidins.

Vom 27. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 27. Januar 1890. — Ertheilt d. 28. Mai 1890.

Dem Verfahren liegt die Beobachtung zu Grunde, dass das p-Toluidin durch Erhitzen mit schwefliger Säure unter partieller Reduction der letzteren zu Schwefelwasserstoff in geschwefelte Condensationsproducte übergeführt werden kann. Es ist vortheilhaft, zur Einleitung der Reaction zwischen dem p-Toluidin und der schwefligen Säure eine geringe Menge Schwefel hinzuzufügen.

Die erhaltenen Condensationsproducte haben die Eigenschaften, wie das Dehydrothio-p-toluidin und die sogenannte Primulinbase durch Diazotirung und Combination mit Sulfosäuren der Phenole und Amine Azofarbstoffe zu ergeben, welche sich wie die symmetrischen Disazofarbstoffe gegenüber der Baumwolle verhalten. Auch die Salze ihrer Sulfosäuren lassen sich auf Baumwolle ohne Weiteres fixiren.

Es ist versucht worden, aus der Reactionsmasse das Dehydrothio-p-toluidin, sowie die sogenannte Primulinbase zu isoliren bezw. deren Anwesenheit darin zu constatiren.

Behandelt man die Schmelze mit mässig verdünnter Salzsäure in der Wärme und fällt die in Lösung gegangenen basischen Antheile mit Natronlauge, so lässt sich durch trockene Destillation und darauf folgende Krystallisation das Dehydrothiotoluidin vom Schmelzpunkt 191 daraus rein darstellen.

Die Sulfosäure dieses Productes besitzt ebensowenig wie diejenige des nach Patent No. 35790 erhaltenen Thio-p-toluidins die Eigenschaft, mit Alkalien gefärbte Salze zu bilden. Die in verdünnter Salzsäure schwer bezw. unlöslichen Antheile der Schmelze dagegen lassen sich in Sulfosäuren überführen, welche gefärbte Salze bilden. Es ist daher wahrscheinlich, wenn auch nicht constatirt, dass diese Antheile identisch sind mit denjenigen Antheilen der Schmelze, welche durch Einwirkung von viel Schwefel auf p-Toluidin bei Temperaturen über 180° entstehen, gefärbte Salze bilden und die eigentliche Muttersubstanz des Primulinfarbstoffes sind.

Das Verfahren lässt sich vielfach modificiren. Man kann im offenen Gefäss arbeiten und die schweflige Säure während des Erhitzens in das p-Toluidin einleiten, oder aber im Autoclaven p-Toluidin unter Zusatz von sauren schwefligsauren Salzen erhitzen.

Beispiel I. 60 kg p-Toluidin werden bei 70—80° mit schwefliger Säure gesättigt, dann erhitzt man unter weiterem Einleiten des Gases auf 170—180° und schliesslich bis auf 220—250°. Die bei dieser Temperatur flüssige Masse erstarrt beim Ausgiessen auf Eisenblech zu einem dunkelbraunen Product, welches eine direct anfärbende Sulfosäure giebt. Durch Extraction mit mässig verdünnter Salzsäure kann man aus der Schmelze das sogenannte Dehydrothiotoluidin erhalten.

Beispiel II. 30 kg p-Toluidin werden unter Zusatz von $^1/_2$ kg Schwefel geschmolzen und alsdann schweflige Säure eingeleitet, bis die Masse erstarrt.

Hierauf erhitzt man unter Einleiten von schwefliger Säure auf 180—220°, bis Dunkelfärbung eingetreten ist. Alsdann giesst man auf ein Eisenblech und lässt erkalten. Die Schmelze enthält nur noch geringe Spuren unverändertes p-Toluidin. Sie löst sich bis auf einen geringen Rückstand in concentrirter Salzsäure.

Beispiel III. 30 kg p-Toluidin werden mit 100 kg saurem schwefligsauren Natron unter Zusatz von $^1/_2$ kg Schwefel mehrere Stunden im Autoclaven anfangs auf 180°, später bis auf 230° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das p-Toluidin fast vollständig verbraucht und in das Condensationsproduct übergeführt.

Behufs Gewinnung von Farbstoffen aus demselben löst man die Rohschmelze in concentrirter heisser Salzsäure und fällt mit viel Wasser. Das Condensationsproduct scheidet sich dann in gelben Flocken, welche sich leicht diazotiren lassen, aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von geschwefelten Condensationsproducten des p-Toluidins durch Erhitzen desselben mit schwefliger Säure oder sauren schwefligsauren Salzen mit oder ohne Zusatz von Schwefel auf 180—230°.

Das Verfahren bietet keine Vortheile vor dem der Patente 47102 und 50525.

No. 53938. Kl. 22. L. CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung von Dehydrothio-p-toluidin.

Vom 10. December 1889 ab.

Ausgelegt d. 10. April 1890. — Ertheilt d. 10. September 1890.

Nach dem Verfahren des Patentes No. 35790 erhält man bekanntlich das Dehydrothio-p-toluidin in sehr mangelhaften Ausbeuten und stark verunreinigt mit anderen Basen, namentlich auch mit solchen, welche bei der Alkylirung sich als untauglich zur Bildung der Thioflavine erwiesen haben.

Ein für letzteren Zweck sehr geeignetes Basengemenge erhält man, wenn man die Einwirkung des p-Toluidins auf Schwefel bei Temperaturen über 180° C. unter Zusatz von Naphtalin oder eines ähnlich wirkenden Verdünnungsmittels vornimmt und dabei die Schwefelmenge gegenüber der Angabe des Patentes No. 35790 verdoppelt.

Es gelingt auf diese Weise, sowohl die Bildung des Merz und Weith'schen Thio-p-toluidins, als der Primulinbase, fast vollständig zu vermeiden. Das letztere Product, welches bekanntlich (Patent No. 50525) beim Schmelzen von 1 Aequivalent p-Toluidin mit 2 Aequivalenten Schwefel, jedoch ohne Naphtalinzusatz gebildet wird, ist chemisch scharf von dem bei vorliegendem Verfahren resultirenden verschieden, indem die neue Base in starker Säure (z. B. 50 % Schwefelsäure) und in Alkohol vollkommen löslich ist. Das erzielte Product besteht zum grössten Theil (ca. 70 %) aus dem Dehydrothiotoluidin (vom Schmelzpunkt 191° C.). Der Rest besteht aus Basen, welche in ihren Eigenschaften letzterem Körper gleichen, jedoch amorph sind.

Bei der Darstellung verfährt man folgendermassen: 107 kg p-Toluidin werden mit 100 kg Naphtalin und 60 kg Schwefel langsam auf 180° C. erhitzt und die Temperatur allmählich bis auf 210° C. gesteigert. Es entweicht sehr gleichmässig Schwefelwasserstoff. Die Reaction ist beendet, sobald kein unangegriffenes Toluidin mehr nachweisbar ist. Man lässt die Schmelze alsdann erkalten und kocht mit 30—40 procentiger Schwefelsäure, worin das entstandene Thiotoluidin leicht löslich ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich auf der Oberfläche eine feste Schicht ab, welche aus Naphtalin und einer kleinen Menge von Verunreinigungen besteht. Das Naphtalin wird nach mehrmaligem Gebrauch durch Destillation gereinigt. Die Lösung ist gelb und vollkommen durchsichtig. Sie liefert unmittelbar durch Erhitzen mit Methylalkohol in glatter Weise Thioflavin. Will man die Thiobasen abscheiden, so verdünnt man die schwefelsaure Lösung stark mit Wasser und neutralisirt mit Soda.

Das Naphtalin bewirkt in diesem Verfahren nicht nur einen gleichmässigen und sicheren Verlauf der Reaction als Verdünnungsmittel und Regulator der Temperatur, welche 210° C. nie überschreitet, es wirkt auch als Reinigungsmittel, indem es der gelösten Schmelze alle Verunreinigungen entzieht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines aus Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191° C.) und ähnlichen in starken Säuren löslichen Körpern bestehenden Gemenges von geschwefelten Basen, indem p-Toluidin mit Schwefel im Verhältniss von annähernd 1 zu 2 Aequivalenten bei Gegenwart von Naphtalin auf 180—210° C. erhitzt wird.

No. 48465. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung der nach Patent No. 47102 erhältlichen Sulfosäuren des geschwefelten Paratoluidins.

Vom 21. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 31. December 1888. — Ertheilt d. 10. Juli 1889.

Die schwer löslichen Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins, welche in der Patentschrift No. 47102 beschrieben worden sind, vermögen sich nach vorhergegangener Diazotirung mit Salicylsäure, β-Naphtol-α-monosulfosäure und analogen Verbindungen auch ausserhalb der Faser zu Farbstoffen zu vereinigen, und zwar entstehen mit Salicylsäure intensiv gelb, mit β-Naphtol-α-monosulfosäure schön scharlachroth färbende, auf Baumwolle ohne vorheriges Beizen fixirbare Farbstoffe.

Zur Darstellung eines Baumwollgelb aus genannten Sulfosäuren und Salicylsäure verfährt man z. B. folgendermassen:

10 kg des Natronsalzes der Thio-p-toluidinsulfosäure (Patent No. 47102) werden in 500 l Wasser gelöst, mit 30 kg concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) versetzt und mit 3 kg Natriumnitrit in concentrirter Lösung diazotirt. Diese Mischung lässt man in eine Mischung von 5 kg Salicylsäure und 30 kg Soda (calcinirt), gelöst in 200 l Wasser, allmählich einfliessen. Der nach 12 Stunden gebildete Farbstoff wird, wie üblich, aufgearbeitet. Er bildet ein braunrothes Pulver, welches sich in Wasser mit brauner Farbe löst; die Lösung wird durch Säuren flockig hellgelb gefällt.

Die anderen erwähnten Farbstoffe erhält man, wenn man die angegebene Menge Salicylsäure durch 20 kg β-naphtol-α- oder β-naphtol-βmonosulfosaures Natron ersetzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber bis rother substantiver Farbstoffe, darin bestehend, dass die Sulfosäure des geschwefelten p-Toluidins, welche in dem Patent No. 47102 beschrieben worden ist, diazotirt und mit Salicylsäure, β-Naphtol-α- oder β-Naphtol-β-monosulfosäure combinirt wird.

Fr. P. 192628. Aehnliche Patente wurden genommen von Ewer und Pick. Fr. P. 196988. G. Walter (A. to Geigy & Co.) A. P. 398990.

Die Combinationen der Primulinbase und auch ihrer Sulfosäure mit Naphtolsulfosäuren etc. sind im Allgemeinen zu schwer löslich, um mit Vortheil als solche verwandt zu werden. Leichter löslich und ebenfalls directe substantive Baumwollfarbstoffe sind dagegen die Azofarbstoffe aus Dehydrothiotoluidin resp. deren Homologen. Ein derartiger Farbstoff ist das von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebrachte Erica B (Thiodehydroxylidin, α-Naphtoldisulfosäure ε, E. P. 1888 No. 17333. Fr. P. 194406. A. P. 418657 G. Schultz. Vergl. das erloschene Patent 35790 B. I. S. 535.)

No. 51331. Kl. 22. CLAYTON ANILINE COMPANY, LIMITED in CLAYTON bei MANCHESTER.

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Primulin.

Vom 10. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 28. October 1889. — Ertheilt d. 12. Februar 1890.

Die Combination aus diazotirtem Primulin und β-Naphtol, sowie die Salze derselben mit den fixen Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser schwer löslich und daher für die Färberei nicht geeignet. Dem Ammoniaksalz kommen nun ganz vorzügliche Eigenschaften zu, indem dasselbe sich leicht in Wasser löst und zum Färben und Drucken geeignet ist.

Das Primulin besteht bekanntlich aus

einem Gemisch der sulfosauren Salze des Dehydrothiotoluidins und der sogenannten Primulinbase, welche Basen durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin entstehen.

Die Azofarbstoffe aus jeder von diesen diazotirten Sulfosäuren mit β-Naphtol sind, wie auch die Kali- und Natronsalze, in Wasser unlöslich. Durch Darstellung der Ammoniaksalze konnten diese Farbstoffe wasserlöslich gemacht werden.

Der Farbstoff aus Dehydrothiotoluidin hat ganz besonders werthvolle Eigenschaften. Wolle und Seide zieht denselben im neutralen oder schwach angesäuerten Bade, und die damit erzielten Färbungen sind sehr rein und beständig gegen Licht und Seife; auch zum Drucken eignet sich der Farbstoff, indem sich beim darauf folgenden Dämpfen das Ammoniak abspaltet und der Farbstoff sich auf der Faser fixirt. Dieselben Eigenschaften kommen, wenngleich nicht in so hohem Maasse, dem Farbstoff aus der Primulinbase zu.

Zur Darstellung des Farbstoffes aus Primulin lässt man eine Lösung von 100 kg Primulin und 10 kg Natriumnitrit in 3000 l Wasser allmählich zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 130 kg Salzsäure von 1,16 spec. Gew. in 1000 l Wasser fliessen und fügt nach beendeter Diazotirung die erhaltene Mischung zu einer Lösung von 21 kg β-Naphtol- und 125 kg Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht in 500 l Wasser. Nach 12stündigem Stehen wird die Farbstoffsäure mit 90 kg Salzsäure ausgeschieden, filtrirt und gewaschen.

Der in Form einer etwa 10 procentigen Paste erhaltene Farbstoff wird mit soviel einer Ammoniakflüssigkeit verrieben, bis eine Probe sich klar in Wasser löst, oder man verwendet bei der Combination statt der Auflösung von Naphtol in Natronlauge eine solche in der entsprechenden Menge Ammoniak und gewinnt den Farbstoff aus der erhaltenen Lösung durch Aussalzen mit Kochsalz. Auch kann man in geeigneter Weise aus einem geeigneten Salz der Farbstoffsäure, z. B. aus dem Kalksalz, durch doppelte Umsetzung mit einem Ammoniaksalz, z. B. Ammoniumcarbonat, das Ammoniaksalz bereiten.

Was hier bei der Verarbeitung des Primulins gesagt ist, gilt in der gleichen Weise bei der Anwendung der Sulfosäuren des Dehydrothiotoluidins und der sogenannten Primulinbase; nur müssen die Mengenverhältnisse obiger Reagentien nach Bedarf geändert werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Löslichmachung derjenigen Farbstoffe, welche bei der Combination der diazotirten Sulfosäuren

1. des Dehydrothiotoluidins,
2. der sogenannten Primulinbase und
3. des Gemisches der beiden

mit β-Naphtol entstehen, darin bestehend, dass dieselben in Ammoniaksalze übergeführt werden.

PATENTANMELDUNG C. 2643. Kl. 22. CLAYTON ANILINE COMPANY LIMITED in CLAYTON bei MANCHESTER.*)

Darstellung neuer zum Drucken und Färben geeigneter Farbstoffe.

Vom 23. Juli 1888. *Juni 1889 versagt.*

30 kg Primulin werden in 300 l Wasser gelöst mit 40 kg Salzsäure angesäuert und mit 7 kg Nitrit in die unlösliche Diazoverbindung umgewandelt. Dieselbe wird mit 15 kg β-Naphtol combinirt und der unlösliche rothe Farbstoff nach dem Trocknen durch Erhitzen mit der $2^1/_2$ fachen Menge Bisulfitlösung (30° B) wasserlöslich gemacht. Kochsalz fällt ihn aus seiner wässrigen Lösung als rothgelben, nach dem Trocknen braunen Niederschlag. Auf Baumwolle gedruckt liefert er nach dem Dämpfen ein schönes seifenechtes Roth.

In entsprechender Weise erhält man mit

*) Vergl. Mon. scient. 1889 S. 603.

α-Naphtol ein Rothbraun, mit Resorcin ein Orange.

Patent-Anspruch:

Darstellung von Azoverbindungen, indem man Primulin diazotirt und mit Phenolen combinirt, und nachherige Behandlung dieser Verbindungen mit Natriumbisulfit.

Fr. P. 191821 (Dreyfus). E. P. 1888 No. 9280. A. P. 404097 A. Liebmann.

No. 53935. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden gelben Azofarbstoffen aus den geschwefelten Condensationsproducten des p-Toluidins.

Vom 28. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 27. Februar 1890. — Ertheilt d. 10. September 1890.

Die verschiedenen schwefelhaltigen Derivate des p-Toluidins, wie solche durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhalten werden (Patent No. 35790 Ber. XXII, S. 422 u. ff. etc.), eignen sich vorzüglich zur Darstellung schöner grüngelber, direct färbender Azofarbstoffe. Dieselben entstehen, wenn man ihre Diazoverbindungen bezw. diejenigen der Sulfosäuren genannter Toluidinderivate auf die sich von ihnen ableitenden Sulfosäuren einwirken lässt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Gruppe neuer Farbstoffe ist im Allgemeinen folgendes:

Man lässt die Diazoverbindungen der sogenannten Thio-p-toluidine bezw. ihrer Sulfosäuren in eine essigsaure Lösung der Thio-p-toluidinsulfosäuren bezw. des Primulins einlaufen, lässt mehrere Tage bei 20 bis 30° stehen und erwärmt allmählich auf 60—80° und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis sich eine Probe nach dem Aufkochen in Soda mit rein gelber Farbe löst. Es wird dann aufgekocht, mit Soda neutralisirt und der Farbstoff auf übliche Weise isolirt.

Beispiel: Farbstoff aus Thio-p-Toluidin vom Schmelzpunkt 191° und dessen Sulfosäure.

31 kg des bei 191° schmelzenden Thio-p-toluidins werden in Form ihres schwefelsauren Salzes mit ca. 10 kg Nitrit bei 30—40° diazotirt.

Die erhaltene Diazoverbindung wird in eine essigsaure Lösung von 25 kg Thio-p-toluidinsulfosäure (dargestellt durch Sulfuriren des bei 191° schmelzenden Thio-p-toluidins mit rauchender Säure) eingetragen.

Es entsteht zunächst ein schmutzig grauschwarzer Niederschlag; unter fortwährendem Rühren wird die Temperatur auf 20—30° erhöht und nach 2 Tagen auf 60—70° gesteigert. Die schmutzigschwarze Farbe des Niederschlages geht allmählich in ein rothes Orange über.

Löst sich eine Probe nach dem Aufkochen in Soda mit rein gelber Farbe, so wird die ganze Masse zum Kochen erhitzt, mit Soda neutralisirt und auf übliche Weise der Farbstoff durch Aussalzen isolirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle grüngelb.

Auf der Faser kann er nicht diazotirt werden.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Thio-p-toluidin vom Schmelzpunkt 191° durch die unten aufgeführten Componenten, die Sulfosäure des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191° durch das sogenannte Primulin, so erhält man folgende Resultate:

1. Thio-p-toluidin, Schmelzpunkt 191°, auf Primulin, etwas rothstichiges Gelb;
2. Sulfosäure des Thio-p-toluidins, Schmelzpunkt 191°, auf Sulfosäure des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191°, schönes, klares Grüngelb;
3. Sulfosäure des Thio-p-toluidins, Schmelzpunkt 191°, auf Primulin, grüngelb;
4. Primulinbasis auf Sulfosäure des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191°, grüngelb;

5. Primulinbasis auf Primulin, rothstichiges Gelb;
6. Primulin auf die Sulfosäure des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191°, gelb;
7. Primulin auf Primulin, gelb.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber, direct färbender Azofarbstoffe aus den geschwefelten Derivaten des Thio-p-toluidins, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von dem Thio-p-toluidin vom Schmelzpunkt 191° und der Primulinbasis und deren Sulfosäuren auf die Sulfosäuren des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191° und der Primulinbasis, des sogenannten Primulins, einwirken lässt.

A. P. 428629 (W. Pfitzinger A. to Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). E. P. 1889 No. 18354. Fr. P. 198786.

Die Diazoverbindung der Dehydrothiotoluidinsulfosäure vereinigt sich mit Dehydrothiotoluidin oder dessen Sulfosäure anscheinend nur zu einer Diazoamidoverbindung, die zwar gegen Alkalien ziemlich beständig, beim Kochen mit verdünnten Säuren gespalten wird. Der aus 2 Molecülen Dehydrothiotoluidinsulfosäure entstehende Körper kommt als Thiazolgelb in den Handel. Die damit erzielten Färbungen stehen denen des Chrysamins an Lichtechtheit bedeutend nach.

PATENTANMELDUNG D. 3674. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Thioparatoluidinsulfosäure.

Vom 9. Januar 1890. — Ausgelegt d. 22. Mai 1890.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von gelben Azofarbstoffen durch Combination von 1 Molecül Tetrazodiphenyl oder -tolyl mit 2 Molecülen Thioparatoluidinsulfosäure, welche letztere man erhält durch Sulfuriren von Dehydrothiotoluidin oder von höher geschwefeltem Paratoluidin (Primulinbase) oder einem Gemenge von beiden (dem rohen Schmelzproduct).
2. Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man das Zwischenproduct aus 1 Molecül Tetrazodiphenyl oder -tolyl und 1 Molecül der unter 1. genannten Thioparatoluidinsulfosäuren auf 1 Molecül Naphthionsäure oder Salicylsäure einwirken lässt.

Fr. P. 195881.

No. 53666. Kl. 22. JOH. RUD. GEIGY & Co. in BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung des Primulins.

Vom 2. Februar 1890 ab.
Ausgelegt d. 12. Mai 1890. — Ertheilt d. 6. August 1890.

Die Diazoverbindung des Primulins zersetzt sich beim Kochen der sauren Lösung nur sehr langsam, ohne dass brauchbare Producte entstehen. Schneller geht dagegen die Zersetzung in ammoniakalischer Lösung vor sich; die letztere färbt sich hierbei braunroth und beginnt schon in der Kälte ziemlich lebhaft Stickstoff zu entwickeln; beim Aufkochen findet dann unter Schäumen die glatte Ueberführung in den neuen Farbstoff statt.

Derselbe besitzt die werthvolle Eigen-

schaft, ungebeizte Baumwolle nach gewöhnlicher Methode mit goldgelber, dem Auramin ähnlicher Nüance anzufärben.

Bei Gegenwart kaustischer oder kohlensaurer Alkalien zersetzt sich die Diazoverbindung des Primulins ebenfalls schnell, aber unter Bildung unbrauchbarer, bräunlicher Substanzen.

Zur Darstellung des neuen Farbstoffes löst man z. B. 50 kg Primulin in 1000 l Wasser und diazotirt unter Zusatz von 30 kg Salzsäure (20,5° B.) mit 7 kg Natriumnitrit. Zur fertig gebildeten Diazoverbindung fügt man nun 30 kg Salmiakgeist 25° B.

Nach etwa 12stündigem Stehen kocht man auf und scheidet nach Beendigung des Schäumens aus der dunkelgelben Lösung den Farbstoff mit Kochsalz ab.

Derselbe bildet, gepresst und getrocknet, ein hellbraunes, in Wasser leicht mit gelber Farbe lösliches Pulver.

Der Farbstoff löst sich nur wenig in kochendem Alkohol; die Lösung zeigt grüne Fluorescenz. In kochendem Eisessig ist er kaum löslich; in Benzol und Aether ganz unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure geht er mit braungelber Farbe in Lösung und wird beim Eingiessen in Wasser wieder unverändert abgeschieden. Der Farbstoff lässt sich noch diazotiren und gebraucht hierzu ungefähr die Hälfte von dem Nitrit, welches nöthig war, um das angewendete Primulin in seine Diazoverbindung überzuführen. Der Farbstoff dürfte daher durch Zusammentritt zweier Molecüle Primulin unter Regenerirung einer Amidogruppe entstanden sein.

Von dem Primulin unterscheidet sich der neue Farbstoff einmal durch die viel rothstichigere Nüance, dann durch seine Eigenschaft, von Alkalien braunroth gefärbt zu werden, welche Färbung aber beim Verdünnen der Lösung wieder in gelb übergeht.

Eine genauere Aufklärung über die Constitution des Farbstoffes kann zur Zeit nicht gegeben werden. Aus seinen Eigenschaften lässt sich nur auf die Anwesenheit einer freien Amidogruppe auf 2 Molecüle in Reaction getretenen Primulins schliessen; man könnte daher den Farbstoff vielleicht als eine Amidoazoverbindung betrachten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben, ungebeizte Baumwolle färbenden Farbstoffes durch Behandlung der Diazoverbindung des Primulins mit Ammoniak.

A. P. angemeldet (Dr. Chr. Ris). E. P. 1890 No. 1771. Fr. P. 203479. Ein nach diesem Patent dargestellter Farbstoff wird unter der Bezeichnung „Mimosa" in den Handel gebracht.

PATENTANMELDUNG G. 5870. Kl. 22. JOH. RUD. GEIGY & Co. in BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen für Baumwolle mit Hülfe von Polychromin.

Versagt März 1891. Vom 30. Januar 1890. — Ausgelegt d. 5. Juni 1890.

Lässt man diazotirtes Polychromin auf gewisse Monoazofarbstoffe aus der Reihe der Chrysoïdine einwirken, so erhält man neue Diazofarbstoffe. Unter Polychromin sind die auch unter dem Handelsnamen Primulin bekannten Sulfosäuren des höher geschwefelten Paratoluidins zu verstehen. Die neuen Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in neutralem alkalischen oder am besten salmiakhaltigem Bade gelbbraun bis dunkelbraun zu färben. Producte von analogen Eigenschaften erhält man auch, indem man umgekehrt die Azocombination Polychromin plus Metaphenylendiamin noch mit einer der Diazoverbindungen der im Patentanspruch genannten Amine oder Amidosulfosäuren behandelt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von braunen, Baumwolle direct färbenden Diazofarbstoffen durch Combination von Metatoluylendiamin

mit zwei Diazoverbindungen, von denen die eine Polychromin ist, die andere eine der Diazoverbindungen aus folgenden Aminen oder Amidosulfosäuren: Anilin, Parasulfanilsäure, Naphthionsäure, Amidoazobenzolmonosulfosäure, sowie die Combination von m-Phenylendiamin mit diazotirtem Polychromin und β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

E. P. 1890 No. 1688. Fr. P. 208439. Das Patent wurde versagt im Hinblick auf D. R. P. 35790 B. I. S. 535. Ein nach obiger Vorschrift dargestellter Farbstoff kommt unter der Bezeichnung Terracotta F in den Handel.

No. 51738. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe (Thioflavine) aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxylidin.

Vom 16. October 1888 ab.

Ausgelegt d. 18. November 1889. — Ertheilt d. 12. März 1890.

Das Verfahren bezweckt die Einführung von Alkylgruppen in gewisse Thiotoluidine und Thioxylidine, welche, farbschwach und an sich werthlos, durch jene Substitution in werthvolle gelbe Farbkörper verwandelt werden, welche Thioflavine genannt werden sollen.

I. Ausgangsmaterialien.

Der von Dahl im Patent No. 35790 beschriebene Körper, das Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191° C.) ist der einfachste Repräsentant der verwendeten Körper. Er entsteht bekanntlich bei der Einwirkung von 2 Aequivalenten Schwefel auf 2 Aequivalente Toluidin bei ca. 180° C. Vermehrt man die Menge des Schwefels, so entstehen, wie dies in dem späteren Dahl'schen Patente No. 47102 beschrieben ist, andere Basen, die amorph und wohl entweder Polymerisationsproducte des Dahl'schen Körpers oder wasserstoffärmere Condensationsproducte desselben sind. Mit dem Dehydrothiotoluidin haben sie die Eigenschaft gemeinsam, dass die Hälfte des vorhandenen Stickstoffes als primäre Amidogruppe nachweisbar ist. Unter allen Umständen entstehen bei der Einwirkung von Schwefel bei 180—250° C. auf p-Toluidin Gemenge von Basen, deren partielle Trennung im Patent No. 47102 beschrieben ist. Da jedoch die alkylirten Derivate leichter getrennt werden können (s. unter III.), ist für den vorliegenden Zweck die Isolirung der verschiedenen Dehydrothiotoluidine nicht unbedingt nothwendig.

Das m-Xylidin verhält sich Schwefel gegenüber ganz analog dem p-Toluidin. Erhitzt man z. B. 90 kg Xylidin und 60 kg Schwefel längere Zeit auf 200—250° C., so entsteht ein Basengemenge, welches aus Dehydrothioxylidin und wasserstoffärmeren ähnlichen Körpern besteht.

II. Alkylirungsmethoden.

Werden die unter I. genannten Substanzen mit alkylirenden Mitteln behandelt, so werden sie durchgreifend verändert, und liefern theils (namentlich die niedrig geschwefelten Basen) wasserlösliche, theils (besonders die hochgeschwefelten Basen) wasserunlösliche, intensiv gelbe Farbstoffe. Auch die Natur des angewendeten Alkohols ist von Einfluss, bei höher molecularen Alkoholen nimmt die Menge der wasserlöslichen Producte ab.

Beispiel 1. 24 kg Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191° C.) werden mit 30 kg Methylalkohol und 11,6 kg Salzsäure (21° Bé.) 12 Stunden lang im Druckgefäss auf 160 bis 170° C. erhitzt. Der Autoclaveninhalt besteht aus einem Brei von Krystallen des Chlorhydrats der methylirten Base.

Beispiel 2. 43 kg hochgeschwefeltes Dehydrothiotoluidin (wie es aus 2 Aequivalenten Toluidin, 4 Aequivalenten Schwefel beim Erhitzen bis 250° C. erhalten wird) werden mit 70 kg Aethylalkohol und 8 kg Schwefelsäure 10 Stunden auf 170° C. erhitzt.

Beispiel 3. 100 kg Dehydrothiotoluidin erhitzt man mit 52 kg Benzylchlorid und 150 kg Holzgeist 5 Stunden auf 110—120° C. und hierauf 6 Stunden auf 160—170° C.

In ganz gleicher Weise wird das Dehydrothioxylidin bei der Alkylirung behandelt.

III. Aufarbeitung und Reindarstellung der Thioflavine.

Beim Auskochen der nach II. erhaltenen Producte mit Wasser oder verdünnten Säuren geht ein Körper in Lösung, der durch Kochsalz aus den Lösungen als krystallisirter Niederschlag abgeschieden werden kann.

Z. B. das nach Beispiel 1. erhaltene Reactionsproduct wird mit 200 l Wasser einige Zeit gekocht und von der geringen Menge unlöslicher Producte abfiltrirt. Das Filtrat wird warm mit 50 kg Kochsalz versetzt. Beim Erkalten krystallisirt der Farbstoff in glänzenden Blättchen aus.

Dieser Farbstoff färbt tannirte Baumwolle, Wolle und Seide in prachtvoll grüngelben Tönen.

Die alkylirten Basen, deren Chlorhydrate in Wasser unlöslich sind, bezw. sich bei Gegenwart von Wasser dissociiren, gehen beim Behandeln mit sulfirenden Mitteln in Sulfosäuren über, deren Natronsalze wasserlöslich sind und die Eigenschaft zeigen, ungebeizte Baumwolle direct intensiv grüngelb zu färben. Durch ungleich grössere Intensität und Beständigkeit unterscheiden sie sich von den Sulfosäuren der primären Dehydrothiotoluidine.

Beispiel: 26 kg wasserunlösliche Base, die man beim Aethyliren des hochgeschwefelten Antheils der Thiotoluidinschmelze erhält oder wie sie nach dem Extrahiren der alkylirten Rohschmelze zurückbleibt, wird in 70 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst und durch Zusatz von 12 kg 60 proc. Anhydridschwefelsäure bis zur vollständigen Löslichkeit einer Probe in alkalischem Wasser bei 70—80° C. erwärmt. Man verdünnt alsdann die Schmelze mit Eis und filtrirt die unlösliche freie Sulfosäure ab. Man löst dieselbe unter Zusatz von Soda und fällt den Farbstoff mit Kochsalz.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung alkylirter Derivate der Thiobasen, welche durch Erhitzen von p-Toluidin oder m-Xylidin mit Schwefel auf 180° C. oder höher bis 250° C. entstehen, indem man die Salze dieser Basen mit Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol oder die Basen selbst mit Methyl-, Aethyl-, Amylschwefelsäure oder bei Gegenwart von Benzylchlorid auf Temperaturen über 70° C. erhitzt.
2. Verfahren zur Trennung der bei der Alkylirung bezw. Benzylirung der Dehydrothiotoluidine bezw. -xylidine nach Anspruch 1. erhaltenen Gemenge durch Ausziehen mit Wasser oder verdünnten Säuren in wasserlösliche und wasserunlösliche Producte.
3. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren aus den nach Anspruch 2. erhaltenen, in Wasser unlöslichen alkylirten bezw. benzylirten Dehydrothiotoluidinen bezw. -xylidinen durch Behandeln derselben mit rauchender Schwefelsäure oder ähnlich wirkenden Sulfirungsmitteln.

A. P. 412978 HCl-Salz, 412979 Sulfosäure (J. Rosenheck A. to Cassella). E. P. 1888 No. 6819. Fr. P. 190535, vergl. auch Fr. P. 201443 Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Im Handel: Thioflavin T und S = Trimethyldehydrothiotoluidin und dessen Sulfosäure.

No. 55333. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxylidin.

Zusatz zu No. 51738 vom 16. October 1888.

Vom 20. October 1888 ab.

Ausgelegt d. 28. Juli 1890. — Ertheilt d. 1. Januar 1891.

Zu den im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffen kann man auch in der Weise gelangen, dass man die Sulfosäuren der daselbst näher charakterisirten Dehydrothio-

toluidine bezw. -xylidine alkylirt oder benzylirt. Bei gelinder Einwirkung von Alkylirungsmitteln, z. B. Erwärmen mit Jodmethyl, Bromäthyl, Chlorbenzyl erhält man unmittelbar Thioflavinsulfosäuren.

Bei Anwendung von Alkylirungsmethoden, welche höhere Temperaturen erfordern, entstehen unter Abspaltung der Sulfogruppe Thioflavinsulfate.

Beispiel I. 34,8 kg Natronsalz der Sulfosäure des hochgeschwefelten Dehydrothiotoluidins werden mit 24 kg Bromäthyl, 8,2 kg Natronhydrat und 50 kg Alkohol auf 100—110° C. mehrere Stunden erwärmt. Der erhaltene Farbstoff wird in Wasser gelöst und mit Kochsalz gefällt. Er ist identisch mit dem im Hauptpatente beschriebenen und auf andere Weise erhaltenen.

Beispiel II. 37,5 kg Natronsalz der Sulfosäure des Dehydrothiotoluidins werden mit 23 kg Bromäthyl, 8,2 kg Natronhydrat und 50 kg Alkohol mehrere Stunden auf 100 bis 110° C. erwärmt. Die Aufarbeitung geschieht wie im Beispiel I.

Beispiel III. 35 kg des Natronsalzes der Sulfosäure des rohen Thiotoluidins werden mit 14 kg Benzylchlorid in wässeriger Lösung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, bis in einer Probe keine diazotirbare Substanz mehr nachweisbar ist.

Der Farbstoff fällt beim Erkalten aus.

Beispiel IV. 34,5 kg Natronsalz der Sulfosäure des Dehydrothiotoluidins (Schmelzpunkt 193° C.) werden mit 100 kg Methylalkohol (oder der gleichen Menge Aethylbezw. Amylalkohol) 10 Stunden auf 160 bis 170° C. erhitzt.

Der Inhalt des Druckgefässes besteht aus den schwefelsauren Salzen der Thioflavine, welche nach den im Patente No. 51738 beschriebenen Verfahren getrennt werden.

Patent-Ansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der im Anspruch 3. des Haupt-Patentes gekennzeichneten Sulfosäuren, darin bestehend, dass man, anstatt die alkylirten Dehydrothiotoluidine zu sulfuriren, die Sulfosäuren der entsprechenden primären Thiobasen methylirt, äthylirt, amylirt oder benzylirt.
2. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der im Anspruch 1. des Haupt-Patents gekennzeichneten alkylirten Dehydrothiotoluidine, darin bestehend, dass man an Stelle der Salze der Dehydrothiotoluidine die Sulfosäuren derselben mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol auf Temperaturen über 140° C. erhitzt.

No. 51172. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-o-amidothiophenol.

Vom 18. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 5. September 1889. — Ertheilt d. 5. Februar 1890.

Das bisher nur nach ziemlich umständlichem Verfahren herzustellende Benzenyl-o-amidothiophenol (Beilstein, II. Aufl., Bd. II. S. 752) lässt sich leicht auf folgende Weise erhalten:

150 Theile trockenes Benzylidenanilin (gewonnen aus molecularen Mengen von Benzaldehyd und Anilin) werden mit 52,5 Theilen Schwefel vorsichtig bis zum Beginn der Reaction über freiem Feuer erhitzt. Ist die Reaction beendet, so wird das Ganze der Destillation unterworfen, wobei Benzenyl-o-amidothiophenol als schnell erstarrendes Oel übergeht, während schwarze Schmieren zurückbleiben.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Auflösen in starker Schwefelsäure und Wiederausfällen durch Wasser erhält man die Verbindung direct rein in Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis

113°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5 - N = CH - C_6H_5 + S_2$$
$$= C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C - C_6H_5 + H_2S.$$

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-o-amidothiophenol, darin bestehend, dass man 1 Molecül trockenes Benzylidenanilin mit 2 oder mehr Atomen Schwefel bis zum Beginn der Schwefelwasserstoffreaction erhitzt und nach Beendigung der Reaction das erhaltene Reactionsproduct der Destillation unterwirft.

Zur Ausführung obiger Reaction scheinen besondere Bedingungen erforderlich zu sein. Sehr glatt erfolgt die Bildung des Benzenyl-o-amidothiophenols beim Erhitzen von Benzylanilin mit Schwefel.

No. 55222. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Benzenylamidothiophenol und seinen Homologen.

Vom 27. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. August 1890. — Ertheilt d. 17. December 1890.

Erhitzt man benzylirte primäre aromatische Basen mit Schwefel, so entstehen unter Schwefelwasserstoffentwicklung Substanzen, die der Benzenylamidothiophenolgruppe angehören.

Beispiel. Zur Darstellung des Benzenylamidothiophenols verfährt man so, dass man 1 Molecül Benzylanilin mit 3 Atomen Schwefel auf 180° und allmählich auf 220° erhitzt, so lange, als noch Schwefelwasserstoff entweicht.

Man reinigt das entstandene Benzenylamidothiophenol am bequemsten durch Rectification der Reactionsmasse unter gewöhnlichem oder besser unter stark vermindertem Druck. Oder man kocht die Reactionsmasse mit Salzsäure aus und zerlegt das salzsaure Salz des Benzenylamidothiophenols mit Wasser und reinigt die Base durch Krystallisation.

Die Einwirkung des Schwefels auf Benzylanilin erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 - NH - CH_2 - C_6H_5 + 3S$$
$$= C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C - C_6H_5 + 2H_2S.$$

Das so erhaltene Benzenylamidothiophenol schmilzt bei 114°.

In analoger Weise reagirt Schwefel auf Benzyl-p-toluidin und Benzyl-m-xylidin; es entstehen aus ersterem das bei 120—123° schmelzende Benzenylamidothio-p-methylphenol, aus dem Xylidinderivat das bei 84° schmelzende Benzenylamidothiodimethylphenol.

Benzenylamidothiophenol und seine Homologen sollen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzenylamidothiophenol, Benzenylamidothiomethylphenol, Benzenylamidothiodimethylphenol, darin bestehend, dass man Benzylanilin, Benzyl-p-toluidin oder Benzyl-p-xylidin m Schwefel auf circa 180—210° erhitzt.

No. 55878. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-β-amidothionaphtol.

Zusatz zu No. 55222.

Vom 14. December 1889 ab.

Ausgelegt d. 28. August 1890. — Ertheilt d. 28. Januar 1891.

Ersetzt man die in der Patentschrift No. 55222 genannten benzylirten primären Basen der Anilinreihe durch Benzyl-β-naphtylamin, so erhält man glatt das Benzenyl-β-amidothionaphtol nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7(\beta)\,NHCH_2C_6H_5 + 3S$$

$$= C_{10}H_6\begin{cases}(\beta)\,N\\(\alpha)\,S\end{cases}\!\!>CC_6H_5 + 2H_2S.$$

Das Benzenylamidothionaphtol gewinnt man aus der nach obiger Reaction erhaltenen Schmelze am bequemsten durch Lösen der letzteren in Benzol und Versetzen mit Petroläther bis zum beginnenden Krystallisiren. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich das Benzenylamidothionaphtol rein erhalten. Das Benzenylamidothionaphtol schmilzt bei 107—108°; es liefert beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur der Hauptmenge nach eine bei 202—203° schmelzende Mononitroverbindung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-β-amidothionaphtol, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patents No. 55222 die daselbst genannten primären Basen der Anilinreihe durch β-Naphtylamin ersetzt und demgemäss Benzyl-β-naphtylamin mit Schwefel auf 200—230° erhitzt.

No. 50486. Kl. 22. K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK IN OFFENBACH A. M.

Verfahren zur Darstellung zweier Diamidobenzenylamidophenylmercaptane.

Vom 16. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 8. August 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Nach A. W. Hofmann (Ber. d. d. chem. Ges. XIII S. 1223) entsteht aus Benzenylamidophenylmercaptan

$$C_6H_5 - C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6 - H_4$$

(Benzylamidothiophenol, Beilstein, Handbuch, II. Aufl. Bd. II. S. 752) durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein bei 188° schmelzendes, bei der Reduction ein krystallinisches Monoamidoderivat lieferndes Mononitroderivat. Unter geeigneten Bedingungen erhält man aus dem Benzenylamidophenylmercaptan ein Gemenge zweier isomerer Dinitroverbindungen, welche durch Reduction in die entsprechenden Diamidoverbindungen übergeführt werden können. Die so erhaltenen Basen gehen durch salpetrige Säure in Tetrazoverbindungen über, welche bei der Combination mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren Farbstoffe liefern, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade anzufärben.

Zur Darstellung der Dinitroverbindungen lässt man auf 1 Molecül Benzenylamidophenylmercaptan in Schwefelsäurelösung 2 Molecüle Salpetersäure einwirken. Man verfährt beispielsweise folgendermassen:

1 Theil Benzenylamidophenylmercaptan wird in 5 Theilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Zur Lösung lässt man allmählich 1,4 Theile einer Salpeterschwefelsäure laufen, die 46 % HNO_3 enthält. Die Nitrirung vollzieht sich unter bedeutender Wärmeentwicklung; man lässt die Temperatur zweckmässig nicht über 50—60° C. steigen.

Nach beendeter Nitrirung giesst man in kaltes Wasser, wodurch die Dinitroverbindungen in gelben Flocken abgeschieden werden, die nach dem Abfiltriren und Waschen direct weiter verarbeitet werden können.

Das so erhaltene Product besteht aus zwei isomeren Dinitroverbindungen; es ist schwer in Alkohol, leicht in Nitrobenzol löslich. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Rohproductes aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol erhält man gelbliche Nadeln, die bei 218°—220° schmelzen, und, da sie bei der Reduction zwei isomere Basen liefern, aus einer Molecularverbindung der beiden isomeren Dinitrobenzenylamidophenylmercaptane bestehen.

Die Ueberführung der Dinitroverbindungen in die entsprechenden Basen kann mit Hülfe der allgemein bekannten Reductionsmethoden bewirkt werden. Man kann beispielsweise wie folgt verfahren:

1 Theil Dinitrobenzenylamidophenylmercaptan und 2,4 Theile Zinn werden mit 6—7 Theilen Salzsäure von 20° B. übergossen und bis zur Auflösung der Dinitroverbindung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich dann die Zinnchlorürdoppelsalze der Chlorhydrate beider Basen in gelben krystallinischen Massen ab. Man fällt aus der Lösung derselben die Basen nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff durch Alkalien oder essigsaures Natron und erhält sie so in Gestalt krystallinischer Flocken, die ein Gemenge zweier isomerer Basen sind, die als Diamidobenzenylamidophenylmercaptan L und Diamidobenzenylamidophenylmercaptan S bezeichnet werden sollen.

Zur Trennung der beiden Isomeren kann man sich entweder der fraktionirten Krystallisation aus Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln bedienen in denen die Base S schwerer löslich ist als die Base L, oder besser den Umstand benutzen, dass das Oxalat der Base S von heisser, wässeriger Oxalsäurelösung nur spurenweise aufgenommen wird, während das Oxalat der Base L dadurch leicht und vollständig gelöst wird. Zur Ausführung dieser Trennung suspendirt man beispielsweise 1 Theil des Basengemisches in 10 Theilen heissem Wasser, giebt eine Lösung von 2 Theilen Oxalsäure in 10 Theilen heissem Wasser hinzu und rührt unter Erwärmen einige Zeit durch. Man filtrirt alsdann und wäscht den Rückstand mit heisser verdünnter Oxalsäurelösung aus. Auf dem Filter bleibt das Oxalat der Base S, während das Oxalat der Base L im Filtrat enthalten ist. Durch Behandeln des Rückstandes bezw. der Lösung mit Alkalien erhält man die freien Basen.

Das Diamidobenzenylamidophenylmercaptan S löst sich in Alkohol ziemlich schwer mit blauer Fluorescenz, und wird daraus in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 255 bis 256° erhalten. Seine Salze sind gelb gefärbt und meist gut krystallisirbar. Das Chlorhydrat bildet gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln; aus seiner wässerigen Lösung wird durch Oxalsäure die Base vollständig als Oxalat, durch Schwefelsäure als Sulfat gefällt, das auch in heissem Wasser ganz unlöslich ist.

Das Diamidobenzenylamidophenylmercaptan L wird aus verdünntem Alkohol, in dem es ebenfalls mit blauer Fluorescenz löslich ist, in Nadeln erhalten, die bei 208° schmelzen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich als die Base S. Seine gelb gefärbten Salze zeigen namentlich in sauren Flüssigkeiten im allgemeinen ebenfalls grössere Löslichkeit als die der isomeren Base. Schwefelsäure und oxalsaures Ammoniak, aber nicht freie Oxalsäure fällen die wässerige Lösung des Chlorhydrats unter Bildung des Sulfats bezw. Oxalats. Die aus der Base L erhaltenen Azofarbstoffe sind erheblich gelbstichiger als die aus der Base S dargestellten.

Patent-Anspruch:

1. Darstellung eines Gemisches zweier isomerer Diamidobenzenylamidophenylmercaptane durch Behandeln von 1 Molecül Benzenylamidophenylmercaptan in Schwefelsäurelösung mit 2 Molecülen Salpetersäure und Reduction der hierdurch entstehenden Dinitroverbindungen.
2. Trennung der isomeren Diamidobenzenylamidophenylmercaptane durch Behandeln des nach Patentanspruch 1. erhaltenen Basengemenges mit überschüssiger wässeriger Oxalsäurelösung.

Die Verbindungen finden bisher keine technische Verwendung.

No. 54921. Kl. 22. REMY, EHRHARDT & Co. in NEUWIED-WEISSENTHURM.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan.

Vom 13. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 24. Juli 1890. — Ertheilt d. 19. November 1890.

Nach A. W. Hofmann (Ber. d. d. chem. Ges. XIII S. 1223) ist aus Benzenylamidophenylmercaptan eine Mononitroverbindung zu erhalten, welche durch Reduction leicht in das entsprechende Monamin übergeht. Bei Innehaltung der a. a. O. andeutungsweise gegebenen Bedingungen ist den Erfindern eine völlige Nitrirung des Mercaptans nicht gelungen. Vielmehr wird diese erst erreicht bei Anwendung von etwas mehr als 2 Molecülen Salpetersäure auf 1 Molecül Mercaptan.

Das Nitroproduct wurde nicht weiter untersucht, sondern direct reducirt. Wird die dabei entstehende Base in salzsaurer Lösung mit Nitrit behandelt, so verbraucht sie zur völligen Diazotirung so viel Nitrit, als einem Diamin entspricht.

Das Diamin wird in folgender Weise dargestellt: 5 kg destillirtes Mercaptan werden bei 40—50° C. in 20 kg concentrirter Schwefelsäure gelöst. Zu der auf 20—25° C. abgekühlten Lösung lässt man eine Salpetersäure-Schwefelsäuremischung aus 10 kg Schwefelsäure und 4,95 kg Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) allmählich einfliessen, indem man durch Aussenkühlung die Temperatur auf 50—55° C. hält. Die Nitrirung vollzieht sich leicht; man lässt noch 3 Stunden bei 50° C. stehen und giesst alsdann das Reactionsgemisch in 200 l kaltes Wasser. Das Dinitromercaptan scheidet sich in gelben Flocken ab und wird durch Filtriren und Waschen gereinigt. Die Ausbeute kommt der auf $C_{13}H_7(NO_2)_2NS$ berechneten sehr nahe.

Das feuchte Nitroproduct wird mit etwa 70 kg concentrirter Salzsäure angerührt und mit 7—8 kg Zinkstaub oder Eisenpulver reducirt. Die filtrirte und verdünnte Reductionsflüssigkeit wird zum Sieden erwärmt, annähernd neutralisirt und mit soviel Natriumsulfat versetzt, als nöthig ist, um sämmtliche vorhandene Salzsäure an Natrium zu binden.

Nach dem Erkalten fällt das Diamin fast vollständig als schwerlösliches Sulfat aus. Das Sulfat bildet ein graugrünes Pulver, welches direct weiter verarbeitet werden kann, insofern es ziemlich löslich in Salzsäure ist und sich leicht mit Nitrit in das Diazoproduct umsetzt.

Das freie Diamin $C_{13}H_7(NH_2)_2NS$ wird aus dem Sulfat gewonnen, indem man eine heisse verdünnte Lösung des letzteren in heisse verdünnte Alkalilösung einfliessen lässt. Die gefällte Base kann durch Umlösen mit Alkohol gereinigt werden, ebenso kann sie dem ursprünglichen, alkalisch gemachten Reductionsgemisch durch Alkohol, Benzol oder sonst geeignete Lösungsmittel entzogen werden. Das Diamin ist ein undeutlich krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 192° C.

Farbstoffdarstellung:

2,5 kg des Gemenges der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans, mit 5 kg Salzsäure in 200 l Wasser gelöst, werden durch 1,4 kg Nitrit in 3,5 kg Wasser in die Diazoverbindung übergeführt.

a) Diese Lösung der Diazoverbindung lässt man unter fortwährendem Rühren langsam einlaufen in eine schwach ammoniakalisch gehaltene Lösung von 6,5 kg α-Naphthionat in 300 l Wasser. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach 5 Stunden beendigt; man erwärmt bis fast zum Sieden, fällt mit Kochsalz und filtrirt.

b) Die Paarung vollzieht sich auch in schwach essigsaurer Lösung, die man erhält, wenn man ca. 4 kg Natriumacetat zur Lösung der Disazoverbindung oder zu der neutralen Paarlingslösung hinzufügt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaction langsamer, und zwar wird zunächst nur die eine Diazogruppe umgesetzt, sodass man zu Farbstoffen mit gemischten Paarlingen kommt z. B.

Eine wie oben dargestellte Disazolösung, mit 4 kg Acetat versetzt, wird 5 Stunden

lang mit 3,25 kg α-Naphthionat in 150 l Wasser verrührt, darauf eine Lösung von 1,5 kg α-Naphtol eingetragen, wobei eine braunrothe Lösung entsteht. Nach 5 Stunden wird verfahren wie oben. Die charakteristischen Eigenschaften der durch Combination des Basengemenges mit den einzelnen Paarlingen dargestellten Farbstoffe sind folgende:

	Componenten	Aussehen	Löslich in Wasser	Wässerige Lösung giebt mit Salzsäure	Wässerige Lösung giebt mit Natronlauge	Löslich in Schwefelsäure	Färbt Baumwolle im alkalischen Bade
1.	2 Mol. Sulfanilsäure	gelbroth	sehr schwer braungelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	dunkelroth	gelb
2.	2 Mol. Salicylsäure	gelbbraun	schwer braungelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	orangegelb	gelborange
3.	1 Mol. Salicylsäure, 1 „ Sulfanilsäure	gelb	gelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	braunroth	gelb
4.	2 Mol. Naphthionsäure	braunroth	dunkelroth	blauschwarzer Niederschlag	braune Färbung	violett	dunkelroth
5.	2 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	braunroth	hellroth	braunrother Niederschlag	—	violett	scharlachroth
6.	2 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	braunroth	rothviolett	rothbrauner Niederschlag	rothe Färbung	violett	roth
7.	1 Mol. α-Naphtol, 1 „Naphthionsäure	braunroth	roth	braunrother Niederschlag	braunrothe Färbung	roth	gelbbraun
8.	2 Mol. Sulfanilsäureazoresorcin	braun	gelbbraun	braunrother Niederschlag	braunrothe Färbung	roth	gelbbraun
9.	1 Mol. Naphthionsäure, 1 „ α-Oxynaphtoësäure	braun	braun	—	rothbraune Färbung	violett (auf Zusatz von Wasser entsteht ein blauschwarzer Niederschlag)	lichtbraun

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man das aus der Patentschrift No. 50486 bekannte Gemenge der Diamidoverbindungen des Benzenyl-

amidophenylmercaptans disazotirt und mit folgenden Verbindungen combinirt:

1. Mit 2 Mol. Sulfanilsäure,
2. „ 2 „ Salicylsäure,
3. „ 1 „ Sulfanilsäure und 1 Mol. Salicylsäure,
4. „ 2 „ Naphthionsäure,
5. „ 2 „ β - Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
6. „ 2 „ β - Naphtolmonosulfosäure (Bayer),
7. Mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. α-Naphtol,
8. „ 2 „ Sulfanilsäureazoresorcin,
9. „ 1 „ β-Naphtoldisulfosäure R und 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure.

Die Farbstoffe scheinen nicht in den Handel zu kommen.

Azofarbstoffe für Wolle oder gebeizte Baumwolle.

Die Zahl der in der Wollfärberei verwandten Azofarbstoffe hat in den letzten drei Jahren wenigstens im Vergleich zu der grossen Zunahme neuer Baumwollazofarbstoffe, einen nur geringen Zuwachs erhalten. Die schon früher am meisten gebrauchten Farbstoffe, Orange, Ponceau, Scharlach, Bordeaux, Echtroth etc. sind auch heute noch die wichtigsten Repräsentanten dieser Klasse und dürften es auch für die Zukunft bleiben, da sie hinsichtlich der bequemen Anwendbarkeit und Schönheit der Nüance allen Anforderungen genügen und an Billigkeit der Herstellung nicht übertroffen werden können. Die Reihe dieser in saurem Bade direct färbenden Substanzen ist eigentlich nur durch einige schwarze Disazoverbindungen vermehrt worden.

Dagegen ist man mit Erfolg bemüht gewesen, eine in anderer Beziehung fühlbare Lücke auszufüllen. Die bisherigen Wollfarbstoffe waren mit wenigen Ausnahmen wenig lichtecht und waschecht, vertrugen nicht die Walke und konnten deshalb in der Tuchfärberei zum grossen Theil nicht verwerthet werden.

Sehr viel echtere Färbungen erhält man nun in vielen Fällen durch Fixirung der geeigneten Farstoffe auf mit Chrom, Thonerde oder Eisen gebeizter Wolle in Form ihrer Metallsalze (Lacke) und zwar sind nach den Untersuchungen von Kostanecki hierfür namentlich diejenigen Verbindungen geeignet, welche zwei Hydroxylgruppen oder eine Hydroxylgruppe und eine Carboxyl-, Nitroso- oder Nitrogruppe zu einander in der Orthostellung besitzen. Es scheint jedoch, was durch die Verwandtschaft der reinen Wollfaser zu sauren Azofarbstoffen leicht erklärlich ist, dass man auf gebeizter Wolle mehr oder weniger walkechte Färbungen auch mit Substanzen erzielen kann, welche nicht der Kostanecki'schen Regel entsprechen, wenn dieselben nur salzbildende Gruppen enthalten, wie OH und namentlich COOH, welche zur Bildung unlöslicher Metallsalze Veranlassung geben (vergl. Nietzki, Färber-Zeitung S. 8,25). Die Versuche in dieser Richtung sind noch zu jungen Datums, um schon ein abschliessendes Urtheil zu ermöglichen; doch ist zu erwarten, dass die Verwendung von Azofarbstoffen in der Tuchfärberei noch bedeutend zunehmen wird.

Die Anordnung nachstehender Patente ist folgende:

D. R. P. 45787. Société anon. d. mat. col. et prod. chim. de St. Denis. Farbstoffe aus Nitranilinen etc. und 1,5 Naphtylaminsulfosäure.

P. A. P. 3519*. A. F. Poirrier, Z. Roussin und D. A. Rosenstiehl. Violette Farbstoffe aus Benzidin-m-disulfosäure.

D. R. P. 47426. F. Reverdin und Ch. de la Harpe (Badische Anilin- und Sodafabrik). Blaue Farbstoffe aus p-Phenylendiamindisulfosäure.

55024. L. Cassella & Co. Farbstoffe aus Diazoverbindungen und γ-Amidonaphtolsulfosäure.

54116. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Fuchsinrothe Farbstoffe aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

P. A. C. 2944. F. 4559. } Darstellung blauer Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoläthern.

Schwarze Azofarbstoffe.

D. R. P. 50907. L. Cassella & Co. Aus Amidoazonaphtalindisulfosäuren und α-Naphtylamin.

48924. 49808. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Aus Amidoazonaphtalinsulfosäuren etc. und Phenyl(tolyl)-α-naphtylamin.

45994. K. Oehler. Aus Amidophenolsulfosäuren, α-Naphtylamin und Naphtolsulfosäuren.

52616. A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl. Aus Anilin- oder Naphtylaminsulfosäuren, α-Naphtylamin und Diphenyl- resp. Ditolyl-m-phenylendiamin.

Beizenfärbende Azofarbstoffe.

D. R. P. 44170. 46203. 48357. } R. Nietzki, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Gelbe und braune Farbstoffe aus Nitraminen und o-Oxycarbonsäuren.

51504. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Braune bis blauschwarze Farbstoffe aus Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren.

55024. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Schwarze Farbstoffe aus Amido-p-oxybenzoësäure, α-Naphtylamin und Naphtolsulfosäuren etc.

46479. St. v. Kostanecki. Nitrosirte Resorcinazofarbstoffe.

49872. 49979. } O. N. Witt (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin). Beizenfärbende Azofarbstoffe aus 1,2 Dioxynaphtalinsulfosäuren.

51559. 52958. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Violette bis schwarze Farbstoffe aus Naphtylaminsulfosäuren und 1,8 Dioxynaphtalin.

P. A. F. 4173. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Violette bis blauschwarze Farbstoffe aus Amidoazoverbindungen und Dioxynaphtalindisulfosäure.

No. 45787. Kl. 22. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in PARIS.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins und ähnlicher nitrirter Amine.

Zusatz zu No. 6715 vom 19. November 1878.

Vom 25. September 1887 ab.
Ausgelegt d. 6. August 1888. — Ertheilt d. 12. September 1888.

Durch Patent No. 6715 ist ein Verfahren geschützt, Azofarbstoffe darzustellen durch die Reaction der Diazoderivate des Nitranilins, des Nitrotoluidins, des Nitroxylidins und des Nitronaphtylamins auf die Amine, Phenole, Naphtole und die Sulfoverbindungen dieser Körper. Unter den in diesem Patent beschriebenen Farbstoffen befinden sich namentlich diejenigen, welche durch die Einwirkung der Diazoderivate der verschiedenen Nitraniline, Nitrotoluidine, Nitroxylidine etc. auf die Naphthionsäure entstehen.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Farbstoffe, welche erhalten werden, durch die Reaction der Diazoderivate derselben Nitroamine auf die von Witt beschriebene isomere Naphthionsäure (Ber. 19, S. 578).

Diese letztere Säure wird in folgender Weise hergestellt: In einen gusseisernen mit Rührwerk versehenen und kühl gehaltenen Apparat trägt man 100 kg α-Naphtylamin in Salzform und 325 kg rauchende Schwefelsäure von 28—30 % Anhydridgehalt ein. Die innige Vermischung und die Sulfonirung müssen bei einer Maximaltemperatur von 25° C. stattfinden. Nach 2—3 Tagen ist die Reaction beendet; man lässt das Product in Wasser einfliessen, sättigt mit Kalk und verwandelt sodann in das Natronsalz. Die Lösung dieses Natronsalzes dient zur Darstellung der neuen Farbstoffe.

Man stellt in bekannter Weise aus 138 kg Nitranilin das Nitrodiazobenzol dar und schüttet diese Diazoverbindung in eine Lösung von 22,3 kg aus Witt'scher Naphthionsäure gebildetem naphthionsauren Natron. Die Reaction findet in schwachsaurer Flüssigkeit statt. Nach zwei bis dreistündigem Umrühren erhält man den Farbstoff, welcher in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, wenig löslich ist. Man sammelt ihn auf dem Filter und trocknet ihn in geeigneter Weise. Die Masse wird mit einer hinreichenden Menge Natriumcarbonat verrührt, um sie zu neutralisiren; das erhaltene Salz wird mittelst etwas Seesalz unlöslich gemacht, ausgepresst und getrocknet.

Mit p-Nitranilin erhält man einen Farbstoff, welcher violetter ist als der in dem Patent No. 6715 beschriebene.

Mit m-Nitranilin erhält man einen Farbstoff, welcher gelbröthlich, aber violetter ist als die entsprechenden Farbstoffe des Hauptpatentes.

Ersetzt man das Nitranilin 1. durch 15,2 kg bei 107° schmelzendes Nitrotoluidin, so erhält man einen roth-gelblichen Farbstoff, 2. durch 16,6 kg bei 123° schmelzendes Nitroxylidin, so erhält man einen roth-gelblichen Farbstoff, welcher gelber als der vorige ist und 3. durch 18,8 kg Nitronaphtylamin, so erhält man einen braunrothen Farbstoff. Die beschriebenen neuen Farbstoffe sind als Salze in Wasser löslich und können leichter als ihre in dem genannten Patent aufgeführten Isomeren in Pulverform zum Färben geliefert werden.

Patent-Anspruch:

Bei dem durch das Hauptpatent No. 6715 geschützten Verfahren zur Darstellung von Naphthionroth die Abänderung, dass an Stelle der Piria'schen Naphthionsäure die isomere Naphthionsäure von Witt mit dem im Anspruch des Hauptpatentes genannten Meta- oder Paranitrodiazobenzol, Nitrodiazotoluol, Nitrodiazoxylol oder Nitrodiazonaphtalin combinirt wird, wodurch rothe

Farbstoffe entstehen, welche eine grössere Löslichkeit in Pulver- oder Teigform und andere Nüancen besitzen, als die entsprechenden Farbstoffe des Hauptpatentes.

E. P. 1887 No. 12692. Vergl. hierzu die Patente von Geigy. E. P. 1887 No. 9468. A. P. 376392. (A. Mylius A. to Geigy & Co.) Azofarbstoff aus p-Nitranilin und α-Naphtylamindisulfosäure. Die Farbstoffe sind von sehr untergeordneter technischer Bedeutung.

PATENTANMELDUNG P. 3519. Kl. 22. A. F. POIRRIER, Z. ROUSSIN UND D. A. ROSENSTIEHL IN PARIS.

Darstellung von violetten Azofarbstoffen mittelst der aus der Metanitrobenzolsulfosäure dargestellten Benzidindisulfosäure.

Versagt Februar 1889.

Vom 26. Juli 1887.

I. Darstellung des Reductionsproductes der Metanitrobenzolsulfosäure in alkalischer Flüssigkeit und Darstellung des Polyazoderivats.

20 kg Metanitrobenzolsulfosäure werden in 2000 l Wasser und 60 kg Aetznatron unter Aufkochen gelöst. Hierauf trägt man in kleinen Mengen in das Gemisch 28,5 kg Zinkstaub ein. Die anfangs braun gefärbte Masse entfärbt sich allmählich und sobald die braune Färbung verschwunden ist, giesst man das Product in einen Bottich, welcher 140 kg Salzsäure von 20° Bé. enthält und lässt während einer Stunde kochen.

Um das Zink auszuscheiden, sättigt man mit Natriumcarbonat; man filtrirt dann und versetzt die abgekühlte Lösung mit 16,5 kg Natriumnitritlösung von 33% und 20 kg Salzsäure, welche Menge zum Zersetzen des Nitrits und des Natronsalzes des Amidosulfoderivats nöthig ist.

II. Darstellung des Polyazoderivats der Verbindung von α-Naphtylamin mit dem Polyazoderivat des Reductionsproductes der Metanitrobenzolsulfosäure.

Die nach I. aus 20 kg Metanitrobenzolsulfosäure erhaltene Flüssigkeit wird mit 14,3 kg α-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure von 20° Bé. und 1000 l Wasser gelöst, vermischt.

Nach Verlauf von 48 Stunden ist die Reaction beendet. Das gewonnene Product ist in angesäuertem Wasser vollständig unlöslich; es wird auf einem Filter gesammelt, dann mit 1000 l Wasser verdünnt und mit 27,7 kg Natriumnitritlösung von 33% und 16 kg Salzsäure von 20° Bé. gemischt.

Die Umbildung des Productes in Polyazoderivat findet innerhalb 12 Stunden statt.

III. Darstellung von violetten Farbstoffen.

Der nach II. erhaltenen Lösung des Polyazoderivats werden 22,4 kg α-Naphtolsulfosäure im Zustande von Natronsalz in 500 l Wasser gelöst zugesetzt, worauf man durch Natriumcarbonat neutralisirt.

Durch Kochsalz wird ein rothvioletter, in Wasser leicht löslicher Farbstoff gefällt. Ersetzt man die α-Naphtolsulfosäure durch einen der weiter unten genannten Körper und verfährt in derselben Weise wie vorhin, so erhält man die folgenden Farbstoffe:

β-Naphtolsulfosäure β-Naphtoldisulfosäure R Resorcin	rothviolett, im Wasser leicht löslich.
Metaphenylendiamin . .	dunkelviolett.
Metatoluylendiamin . . .	violett.

Die beiden letzten Farbstoffe sind in gewöhnlichem Wasser wenig löslich in alkalischem Wasser dagegen löslich.

Sämmtliche Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, nicht gebeizte Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle im neutralen, alkalischen oder sauren Bade und Baumwolle und Wolle mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein angewendeten Beizmitteln oder Salzen zu färben.

Patent-Anspruch:

Die Darstellung von violetten Farbstoffen mit Hülfe der Metanitrobenzolsulfosäure,

indem man dasjenige Reductionsproduct der letzteren, welches unter den beschriebenen Bedingungen erhalten ist, mittelst salpetriger Säure in ein Polyazoderivat verwandelt, letzteres mit α-Naphtylamin verbindet, die erhaltene Amidoazoverbindung von neuem der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwirft und das hieraus resultirende Diazoderivat mit α- oder β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, Resorcin, Metaphenylendiamin oder Metatoluylendiamin verbindet.

No. 47426. Kl. 22. FRÉDÉRIC REVERDIN und CH. DE LA HARPE in GENF.

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Verfahren zur Darstellung von Paraphenylendiamindisulfosäure und von Azofarbstoffen, die daraus abgeleitet sind.

Vom 25. April 1888 ab.

Ausgelegt d. 3. December 1888. — Ertheilt d. 10. April 1889.

21 kg Paraphenylendiaminsulfat werden nach und nach unter fortwährendem Umrühren in 80 kg rauchende Schwefelsäure von ca. 25 % Anhydridgehalt eingetragen. Dann wird die Masse auf 140° C. erwärmt und auf dieser Temperatur so lange gehalten, bis eine in Wasser gelöste und alkalisch gemachte Probe an Aether kein Paraphenylendiamin mehr abgiebt. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird das Product mit etwa 100 l eiskalten Wassers verdünnt und die gebildete Sulfosäure von der überschüssigen freien Schwefelsäure auf übliche Weise getrennt.

Wie die Bariumbestimmung ergeben hat, besteht die neue Sulfosäure hauptsächlich aus einer Paraphenylendiamindisulfosäure. Die rohe Säure, wie solche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das p-Phenylendiamin erhalten wird, ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser; in reinem Alkohol ist sie sowohl in der Wärme wie in der Kälte sehr schwer löslich, dagegen ist sie ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und leicht in Alkalien. Aether löst sie nicht. Sie lässt sich nur theilweise durch salpetrige Säure direct in das Tetrazoderivat überführen; auch bei Gegenwart überschüssiger salpetriger Säure entsteht hauptsächlich eine Diazoverbindung, die höchst beständig und wahrscheinlich das Anhydrid ist von der Formel:

$$C_6H_2 \begin{cases} NH_2 \; [1] \\ SO_3H \; [3] \\ \left.\begin{matrix} N=N \\ SO_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} [4] \\ [5] \end{matrix} \end{cases}$$

Dieses Diazoderivat krystallisirt aus der auf dem Wasserbade concentrirten sauren Lösung.

Die Paraphenylendiamindisulfosäure krystallisirt in völlig reinem Zustande aus heissem Wasser in feinen, glänzenden, fast weissen Nädelchen, welche kein Krystallwasser einschliessen. Ihre Löslichkeit in Wasser bei 14,5° C. beträgt 22,9 Theile für 100 Theile Wasser.

Bromdämpfe sind ohne Wirkung auf die trockene Säure, dagegen färben sie eine wässerige Lösung derselben zunächst intensiv grasgrün und schliesslich olivenbraun. Die Disulfosäure ist eine starke Säure und treibt Salzsäure aus Kochsalz aus, aus welchem Grunde es unmöglich ist, die Disulfosäure aus ihren Salzen durch HCl völlig freizumachen. Lässt man Schwefelsäure oder Salzsäure im Ueberschuss auf das neutrale Natronsalz einwirken, so erhält man das saure Natronsalz, welches aus heissem Wasser in grossen, weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist leicht in heissem, bedeutend weniger in kaltem Wasser mit schwach bläulicher Fluorescenz löslich; sehr wenig löst es sich in concentrirtem, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol. Je nachdem das Salz mit Hülfe von Schwefelsäure oder von Salzsäure bereitet wird, hat dasselbe einen verschiedenen Krystallwassergehalt.

Mit H_2SO_4 bereitet, enthält dasselbe 16,58 % H_2O entsprechend der Formel:

$$C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_6NaH) + 3\,aq,$$

mit H Cl bereitet, aber 27,21 % H_2O entsprechend 6 aq.

Befeuchtet man das wasserfreie Natronsalz mit Wasser, so wird letzteres unter gleichzeitiger Aufquellung des Salzes absorbirt. Bromdämpfe färben das trockene Salz, sowie die wässerige Lösung desselben zunächst grün und später braungelb.

Sämmtliche Salze der Säure sind leicht löslich und färben sich sowohl in feuchtem Zustande als auch in Lösung durch Oxydation an der Luft braunroth. Die alkalischen und erdalkalischen Salze geben blau fluorescirende Lösungen. Das normale und das saure Ammoniumsalz krystallisiren in langen feinen Nadeln.

Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Kaliumbichromat, färben in Lösungen der Salze intensiv violett; Silbernitrat wird reducirt.

Das neutrale Bariumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten derben Nadeln, welche schon im Exsiccator einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. 100 Theile Wasser lösen bei 21° C. 11,9 Theile wasserfreies Bariumsalz; in Alkohol ist dasselbe unlöslich.

Zur Herstellung der Farbstoffe dieser Sulfosäure mit α- oder β-Naphtol verfährt man folgendermassen:

Die Paste der Sulfosäure wird in bekannter Weise mit 6,9 kg Natriumnitrit diazotirt und hierauf mit einer alkalischen Lösung von 14,3 kg α- oder β-Naphtol versetzt.

Man erhält eine rothe Lösung, die nochmals mit der vorerwähnten Menge Natriumnitrit diazotirt und ebenfalls in eine alkalische Lösung von 14,3 kg α- oder β-Naphtol gegossen wird. Der hierdurch gebildete Farbstoff wird abfiltrirt, gewaschen und resultirt dann in Teigform, in welcher er auch zur Verwendung kommt.

Die nach diesem Verfahren gewonnenen neuen Farbstoffe sind zwar nur wenig in Wasser löslich, aber doch in solchem Maasse, dass die Fixirung derselben auf der Faser sicher gelingt.

Sie ziehen im sauren Bade auf Seide und Wolle und geben tief dunkelblaue Töne, die sich besonders nach Behandlung mit Kaliumbichromat als sehr lichtecht bewähren. Die lichtere Nüance des α-Naphtolfarbstoffes spielt in's Violett hinüber, während die β-Naphtolfarbstoffe mehr schwarz erscheinen. Namentlich auf Wolle angewendet und nach der Behandlung mit Kaliumbichromat liefern letztere Farbstoffe ein sehr schönes und echtes Schwarz.

Praktische Resultate sind bis jetzt erhalten worden durch Verbindung der p-Diaminsulfosäure mit α- und β-Naphtol, der Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure und dem α-Dioxynaphtalin.

In dem obigen Beispiel kann man das α-Naphtol durch die anderen genannten Substanzen ersetzen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure des Paraphenylendiamins, darin bestehend, dass 1 Theil Paraphenylendiaminsulfat mit ca. 4 Theilen 25 proc. rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 14° C. bis zur totalen Sulfurirung des Diamins behandelt wird.
2. Das Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der erwähnten Sulfosäure durch Verbindung dieser Sulfosäure mit α- und β-Naphtol.

Die Farbstoffe dürften wegen ihrer erheblichen Herstellungskosten mit anderen dunkeln Wollfarbstoffen kaum zu concurriren im Stande sein. Sie scheinen bisher nicht in den Handel zu kommen.

No. 55024. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.

Vom 13. October 1889 ab.

Ausgelegt d. 16. Juni 1890. — Ertheilt d. 3. December 1890.

Die γ-Amidonaphtolsulfosäure, welche man durch Ersetzung der einen Sulfogruppe der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Hydroxyl erhält, liefert, mit

Diazoverbindungen combinirt, eine Reihe neuer und werthvoller Farbstoffe. Die Gegenwart der zwei verschiedenartigen, auf die Bindung der Azogruppen wirkenden Gruppen OH und NH_2 scheint diese Bindung in hohem Grade zu festigen, da die Farbstoffe echt gegen Licht, Chlor, schweflige Säure und Chromat sind; hervorragend ist auch die Intensität der Farben und die Affinität zur Faser, auf welcher der einmal fixirte Farbstoff durch Waschen oder Walken kaum verändert wird.

Es lassen sich aus der Amidonaphtolsulfosäure zwei tinktoriell wie chemisch verschiedene Gruppen von Azofarbstoffen gewinnen. In schwach saurer Lösung reagiren die Diazoverbindungen derart, dass die Azogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe tritt; es entstehen hydroxylirte Naphtylaminazofarbstoffe. In alkalischer Lösung weist jedoch die Hydroxylgruppe der Azogruppe den Platz an, und man erhält amidirte Naphtolazofarbstoffe.

Die Farbstoffe, welche durch Combination mit den Diazoverbindungen aus den aromatischen Aminen und deren Sulfosäuren hervorgehen, zeigen fast durchgehends ein vorzügliches Egalisirungsvermögen beim Färben der Wolle in saurem Bade. Ihre Lichtechtheit ist eine ganz hervorragende; die Nüancen sind roth bis bordeaux. Die Farbstoffe können als Ersatz für Orseille dienen. Gegenüber den bis jetzt als Orseilleersatz dienenden Azofarben (Nitranilinnaphtylaminsulfosäure) zeigen sie den wesentlichen Vortheil, nicht wie diese durch Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt zu werden.

Die Farbstoffbildung selbst bietet bei der leichten Reactionsfähigkeit der Amidonaphtolsulfosäure keinerlei Schwierigkeiten, ebensowenig die Abscheidung der durchweg gut aussalzbaren Verbindungen.

Beispiel: 14 kg p-Nitranilin werden diazotirt und die Diazoverbindung wird in die mit überschüssigem essigsauren Natron versetzte Lösung von 27 kg amidonaphtolmonosulfosaurem Natron einlaufen gelassen. Der so gebildete Farbstoff ist leicht löslich. Er färbt Wolle rothviolett. Nimmt man die Combination in alkalischer Lösung, z. B. bei Gegenwart von Soda vor, so erhält man eine blaue Lösung, aus welcher Säuren einen Farbstoff fällen, welcher Wolle braunroth färbt.

Die Nüancen (der Wollfärbungen) der in analoger Weise gebildeten Farbstoffe sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Combination mit der Diazoverbindung von	alkalisch gebildet	sauer gebildet
Anilin	braunroth	ziegelroth
o-Toluidin	orseilleroth	braunroth
m-Xylidin	braunroth	braun
p-Anilinsulfosäure	rothbraun	ponceau
o-Toluidinsulfosäure	braun	orseilleroth
α-Naphtylamin	blaues Bordeaux	rothes Bordeaux
β-Naphtylamin	braunroth	trübes Roth
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure	korinth	amaranth
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure	rothbraun	ponceau
α-Naphtylamin-α-disulfosäure	korinth	carmoisin
β-Naphtylamin-γ-disulfosäure	braunroth	rubinroth
p-Anilindisulfosäure	braun	ponceau bläulich
o-Toluidindisulfosäure	braun	blaues Ponceau
p-Nitranilin	braun	violett
m-Nitranilin	braun	roth
Amidoazobenzol	rothviolett	rothbraun
Amidoazotoluol	rothviolett	rothbraun
Amidoazobenzoldisulfosäure	bordeaux	blauviolett

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination von γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen von Anilin, o-Toluidin, m-Xylidin, p-Anilinsulfosäure, o-Toluidinsulfosäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, α-Naphtylamin-α-disulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, p-Anilindisulfosäure, o-Toluidindisulfosäure, p-Nitranilin, m-Nitranilin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazobenzoldisulfosäure.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination von γ-Amido-

naphtolsulfosäure in neutraler oder schwach saurer Lösung mit den unter 1. aufgeführten Diazoverbindungen.

E. P. 1889 No. 16699. Fr. P. 201770.

Obiges Patent enthält die erste technische Verwendung der γ-Amidonaphtolsulfosäure, welcher vermuthlich die Stellung $NH_2 : SO_3H : OH = 2 : 6 : 8$ zukommt. Die beschriebenen Farbstoffe scheinen bis jetzt nicht in den Handel zu kommen.

No. 54116. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Vom 25. October 1889 ab.

Ausgelegt d. 17. März 1890. — Ertheilt d. 24. September 1890.

Durch Einwirkung von Diazobenzol und dessen Homologen, sowie deren Sulfosäuren auf Naphtolsulfosäuren erhält man bekanntlich orangefarbene bis gelbrothe Azofarbstoffe.

Wenn man nun auf diejenige Dioxynaphtalinsulfosäure, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40571 gewonnen wird, die obigen Diazoverbindungen einwirken lässt, erhält man prachtvolle fuchsinrothe Farbstoffe von grosser Klarheit, welche als Ersatz für Säurefuchsin sehr gut geeignet sind und sich durch grosse Lichtechtheit auszeichnen. Dem Säurefuchsin am nächsten stehen die aus Diazotoluol und Diazoanisol darstellbaren Farbstoffe.

Diese hier verwendete Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ist neu und unterscheidet sich scharf von denjenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche durch Weitersulfuriren der Dioxynaphtaline erhalten werden, speciell von der in dem Patent No. 51934 beschriebenen, sich von einem α-Dioxynaphtalin ableitenden α-Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch ihre Beständigkeit.

Während es z. B. in dem Patent No. 41934 von jener α-Dioxynaphtalinsulfosäure heisst:

> „Eine nähere Charakterisirung der Mono- und Disulfosäure des Dioxynaphtalins scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit der Säure selbst und ihrer Salze,"

ist die neue Säure sehr beständig und kann als saures Natronsalz gut krystallisirt erhalten und charakterisirt werden.

Aber auch durch die sich von ihr ableitenden Farbstoffe unterscheidet sie sich charakteristisch von letzterer Art von Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Während sie zu sehr lichtechten werthvollen Farbstoffen führt, liefern sämmtliche Dioxynaphtalinsulfosäuren, die durch Weitersulfuriren von Dioxynaphtalinen erhalten werden, nur sehr lichtunechte werthlose Farbstoffe.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe ist folgendes: Man lässt die Diazoverbindungen der Amine in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung der Dioxynaphtalinsulfosäure einfliessen, oder besser, man bringt die Componenten in essigsaurer Lösung zusammen und macht dann mit Soda alkalisch.

Von technischem Werth haben sich bisher die Farbstoffe aus Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Cresidin, Anilin- bezw. Toluidinsulfosäuren erwiesen.

Alle diese Farbstoffe zeigen in ihrer Nüance nur geringe Unterschiede; sie färben sämmtlich mehr oder weniger gelblich oder bläulich fuchsinroth.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von fuchsinrothen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Cresidin, Anilin- und Toluidinmonosulfosäuren auf diejenige Dioxynaphtalinmonosulfosäure einwirken lässt, welche durch Verschmelzen

der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40571 entsteht.

Ein Farbstoff aus Sulfanilsäure und Dioxynaphtalinsulfosäure S kommt unter der Bezeichnung **Azofuchsin G** in den Handel und wird für Druck auf alaunirter und mit Chlorzinn gebeizter Wolle empfohlen.

No. 50907. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Zweiter Zusatz zu No. 39029 vom 3. Juli 1885.

Vom 13. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 27. Juni 1889. — Ertheilt d. 22. Januar 1890.

In den Patentschriften No. 39029 und 40977 sind Verfahren beschrieben, nach welchen Wolle schwarzfärbende Azokörper vom allgemeinen Typus

$$\underset{(\alpha_1)}{R' - N = N} - C_{10}H_8 - \underset{(\alpha_2)}{N = N - R''}$$

erhalten werden. Von Einfluss auf die Natur der resultirenden Farbstoffe ist die Wahl der Radikale R' und R''. Für R' war die hervorragende technische Wirkung der Amidopolysulfosäuren nachgewiesen. Für R'' kamen zunächst die Naphtole in Betracht; für diese Componenten sind jetzt einige neue Ersatzmittel gefunden worden.

I.

Statt der im Hauptpatent erwähnten β-Naphtylamindisulfosäuren lässt sich auch die β-Naphtylamin-δ-disulfosäure (aus der β-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 44079) in gleicher Weise verwenden. Der resultirende Farbstoff gleicht dem Naphtolschwarz B.

Statt der im Hauptpatent erwähnten α-Naphtylaminsulfosäuren, welche durch Reduction aus Nitronaphtalindisulfosäuren erhalten werden (Patent No. 27346) lassen sich die analogen Disulfosäuren des Patentes No. 45776 bezw. 40571 verwenden. Es liefern dieselben tief blauschwarze, gut lösliche Producte.

Das Verfahren bleibt in diesen Fällen das in Beispiel I. des Hauptpatentes beschriebene.

II.

Als besonders geeignet zur Erzielung schwarzer Farbstoffe haben sich die β-Naphtol-δ-disulfosäure des Patentes No. 44079, die Naphtoldisulfosäuren des Patentes No. 38281, die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571, sowie diejenige des Patentes No. 45776 erwiesen. Erstere liefert ein grünliches Schwarz, die anderen blauviolette Töne.

Durch ihre Verwendung wird an dem Verfahren des Beispiels I. des Hauptpatentes nichts geändert.

III.

Die Naphtole lassen sich ferner durch die Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren ersetzen. Die daraus erhaltenen Farbstoffe sind durchschnittlich waschechter als die entsprechenden Naphtolfarben.

Beispiel: Die Tetrazoverbindung aus 32 kg Diazonaphtalindisulfosäure, 14,3 kg α-Naphtylamin und 7 kg Nitrit wird zu einer alkalischen Lösung von 16 kg (β_1 β_4)-Dioxynaphtalin (S. P. 186°) gebracht.

Der Farbstoff entsteht sofort. Er wird mit Kochsalz gefällt. Er zeichnet sich durch grosse Intensität aus.

IV.

Die Eigenschaft derartig zusammengesetzter Tetrazoderivate, Farbstoffe zu liefern, welche schwarz färben, lässt sich auch in der Weise verwerthen, dass man dieselben mit Aminen statt mit Phenolen combinirt. An dem Verfahren selbst wird dadurch nichts Wesentliches geändert. Die betreffenden Farbstoffe aus den Naphtylaminen zeigen durchschnittlich röthere Nüancen als die Naphtolfarben, besitzen jedoch vor denselben den Vorzug grösserer Alkalibeständigkeit, so die bemerkenswerthe Eigenschaft, die

Baumwolle im sauren Bade zu färben. Man geht auch in diesem Falle zweckmässig von den Amidopolysulfosäuren aus.

Beispiel: Die Tetrazoverbindung aus 41 kg α-Diazonaphtalintrisulfosäure, 14,3 kg α-Naphtylamin und 7 kg Nitrit wird in eine Lösung von 18 kg α-Naphtylaminchlorhydrat eingetragen. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedene Farbstoffsäure ab. Man löst dieselbe in Soda und fällt mit Kochsalz. Der Farbstoff färbt ein trübes und tiefes Schwarz. Der entsprechende Farbstoff aus β-Naphtylamin ist von etwas reinerer Nüance.

Ersetzt man die Diazonaphtalintrisulfosäure durch die entsprechende Menge Disulfosäure, so werden Farbstoffe von gleichem Farbenton nur von geringerer Löslichkeit erhalten.

Patent-Anspruch:

In dem Verfahren des Patentes No. 39029 der Ersatz:

a) der dort bezeichneten Naphtylaminsulfosäuren durch die β-Naphtylamin-δ-disulfosäure und die in den Patenten No. 40571 und 45776 beschriebenen α-Naphtylaminsulfosäuren, indem diese Säuren diazotirt, mit α-Naphtylamin verbunden, wieder diazotirt und mit β-Naphtoldisulfosäure (R) verbunden werden;

b) der dort bezeichneten Naphtolsulfosäuren durch die β-Naphtol-δ-disulfosäure, die α-Naphtoldisulfosäuren der Patente No. 40571 und 45776, die Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 33281 durch ($\beta_1 \beta_4$)-Dioxynaphtalin, durch α- und durch β-Naphtylamin, indem diese Körper mit den Tetrazoverbindungen combinirt werden, welche sich aus den Vereinigungsproducten von Diazonaphtalindi- und -trisulfosäure mit α-Naphtylamin herleiten.

A. P. 412440 (A. Weinberg A. to Cassella). E. P. 1888 No. 18425. Fr. P. 170342.

Das im Handel befindliche Naphtylaminschwarz D ist eine Combination von α-Naphtylamindisulfosäure + α-Naphtylamin + α-Naphtylamin.

No. 48924. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung direct schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Vom 6. October 1888 ab.

Ausgelegt d. 17. Januar 1889. — Ertheilt d. 7. August 1889.

Lässt man die Diazoverbindungen derjenigen Amidoazokörper, welche durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen, auf α- und β-Naphtol und deren Mono- und Disulfosäuren einwirken, so erhält man Farbstoffe, welche Wolle blauschwarz färben (s. Patent No. 39029 und 40977). Werden jedoch an Stelle des oben erwähnten α- und β-Naphtols und deren Sulfosäuren die secundären Amine des α-Naphtylamins, wie Phenyl-α-naphtylamin und Tolyl-α-naphtylamin, gesetzt, so gelangt man zu schönen, Wolle tiefschwarz färbenden Farbstoffen, welche sich in jeder Hinsicht vor den aus Naphtolen dargestellten, sowohl durch ihre drei- bis viermal grössere Stärke, als auch besonders durch ihre grosse Waschechtheit (Walkechtheit) vortheilhaft auszeichnen.

Zur Darstellung dieser Art von Farbstoffen eignen sich besonders die Disulfosäuren der Amine, wie die des Anilins, Toluidins und β-Naphtylamins und des Farbstoffes α-Naphtylaminazobenzol.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen schwarzfärbenden Azofarbstoffe ist im Allgemeinen folgendes:

Die Diazoverbindung aus der Amidoazoverbindung wird ausgesalzen und in eine alkoholische Lösung von Phenyl- oder Tolyl-α-naphtylamin eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wird gelinde erwärmt, die erhaltene Farbstoffsäure abfiltrirt und durch Auflösen in Alkali in den Farbstoff über-

geführt, welcher durch Aussalzen isolirt wird.

23,3 kg Amidobenzoldisulfosäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und zu der Lösung derselben eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin hinzugefügt.

Der Amidoazokörper, welcher sich sofort bildet, ist ein sehr leicht löslicher Farbstoff. Um ihn in seine Diazoverbindung überzuführen, versetzt man die klare, tiefroth gefärbte Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 kg Nitrit in 100 l Wasser. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich die Diazoverbindung in glänzenden Kryställchen ab, welche abfiltrirt und in eine alkoholische Lösung von 35 kg Phenyl-α-naphtylamin eingetragen werden. Nach 24 stündigem Stehen wird schwach erwärmt und die gebildete Farbstoffsäure nach dem Abfiltriren durch Auflösen in Alkali in den Farbstoff übergeführt, welcher durch Aussalzen leicht isolirt werden kann. Dieser Farbstoff färbt Wolle sehr schön tiefschwarz.

Ein ähnlicher Farbstoff resultirt bei Ersatz des Phenyl-α-naphtylamins durch eine äquivalente Menge Tolyl-α-naphtylamin. Die p-Amidobenzoldisulfosäure kann zur Erzielung derselben Resultate durch die oben erwähnten Disulfosäuren des Anilins. Toluidins und β-Naphtylamins ersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Wolle direct schwarzfärbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Diazoverbindungen der Amidoazoverbindungen, welche durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoverbindungen der Disulfosäuren des Anilins, Toluidins, β-Naphtylamins, sowie der durch weiteres Sulfuriren von Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure erhaltenen Amidonaphtalinazobenzoldisulfosäure erhalten werden, mit Phenyl-α-naphtylamin und Tolyl-α-naphtylamin vereinigt werden.

—

A. P. 425885 (M. Kahn A. to Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.). E. P. 1888 No. 14442. Fr. P. 193430.

Ein nach obigem Patent aus Amidoazobenzoldisulfosäure, α-Naphtylamin und Phenyl-α-naphtylamin dargestellter schwarzer Wollfarbstoff kommt als **Jetschwarz** in den Handel. Er färbt auf Wolle in **neutralem** Bade unter Zusatz von Glaubersalz oder Kochsalz ein luftechtes aber sehr säureempfindliches Schwarz

No. 49808. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. IN ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Wolle direct schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Zusatz zu No. 48924.

Vom 13. November 1888 ab.
Ausgelegt d. 1. Juli 1889. — Ertheilt d. 23. October 1889.

Im Patent No. 48924 ist ein Verfahren zur Darstellung von Wolle tief schwarz färbenden Azofarbstoffen beschrieben, welches sich unter Anderem auf die Verwendung der Disulfosäuren des β-Naphtylamins stützt.

Zur Erzielung desselben technischen Effectes, nämlich gut ziehende, schwarz färbende Azofarbstoffe zu erzeugen, lassen sich auch deren Isomeren, die Disulfosäuren des α-Naphtylamins, verwenden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe beruht vollständig auf demjenigen des Hauptpatentes.

Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) + α-Naphtylamin + p-Tolyl-α-naphtylamin.

45 kg α-Naphtylamindisulfosäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und dieselbe in eine salzsaure

Lösung von 20 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Der Amidoazokörper bildet sich sofort. Zur Ueberführung desselben in seine Diazoverbindung giebt man zu der tiefroth gefärbten klaren Lösung eine Lösung von 10 kg Nitrit in 100 l Wasser. Die sich bildende Diazoverbindung, welche sich nach mehrstündigem Stehen vollständig abscheidet, wird abfiltrirt und in eine alkoholische Lösung von 35 kg p-Tolyl-α-naphtylamin eingetragen.

Nach 24 stündigem Stehen wird schwach erwärmt, die gebildete Farbstoffsäure abfiltrirt und auf bekannte Weise in das Natronsalz übergeführt.

Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle schön tiefblau schwarz.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Wolle direct schwarz färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass an Stelle der im Hauptpatent unter Anderem verwendeten Disulfosäuren des β-Naphtylamins die α-Naphtylamindisulfosäure von Dahl (Patent No. 41957) angewendet wird.

Fr. P. 193430. E. P. 1888 No. 14442. A. P. 425885.

No. 45994. K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK IN OFFENBACH A. M.

Verfahren zur Darstellung neuer Disazofarbstoffe aus Amidophenol- sowie Amidokresolsulfosäuren und α-Naphtylamin und Verwendung derselben zur Herstellung von Wolle violett, blau und schwarz färbenden Tetrazofarbstoffen.

Vom 1. Juni 1888 ab.

Ausgelegt d. 6. August 1888. — Ertheilt d. 20. December 1888.

Die Erfindung besteht in der Darstellung neuer Dis- und Tetrazofarbstoffe aus den Sulfosäuren der Amidophenole und Amidokresole, indem:

1. die Diazoverbindungen besagter Sulfosäuren mit α-Naphtylamin unter Bildung von Disazofarbstoffen von der allgemeinen Formel

$$C_x H_{2x-9} \begin{cases} OH \\ SO_3H \\ N=N-C_{10}H_6-NH_2 \end{cases}$$

vereinigt werden, und

2. diese Farbstoffe, die als Zwischenproducte bezeichnet werden, nochmals diazotirt werden und dann durch Combination mit α- und β-Naphtolsäuren die neuen Tetrazofarbstoffe liefern.

Sämmtliche Farbstoffe dieser Klasse zeichnen sich durch grosse Lichtechtheit aus.

A. Farbstoffe aus Amidophenolsulfosäuren.

1. Darstellung des Farbstoffes aus Amido-p-phenolsulfosäure, α-Naphtylamin und R-Salz (Patent No. 3229).

Eine mit 7 kg Natriumnitrit versetzte wässerige Lösung von 21,5 kg amido-p-phenolsulfosaurem Natron wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam in überschüssige Salzsäure eingegossen. Nach vollendeter Bildung der Diazoverbindung giebt man zu der erhaltenen gelblich braunen Flüssigkeit eine Lösung von 20 kg salzsaurem α-Naphtylamin. Die anfangs klare Mischung trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung der Farbstoffsäure

$$C_6H_3(OH)(SO_3H)N=N.C_{10}H_6(NH_2).$$

Bei gewöhnlicher Temperatur und in stark verdünnter Lösung vollzieht sich die Combination langsam und nimmt einige Tage in Anspruch; durch Erwärmen der Reactionsmasse auf 40—50° wird die Bildung des Zwischenproductes beschleunigt. Sobald eine filtrirte Probe nach einigem Stehen oder bei gelindem Erwärmen keine Ausscheidung mehr liefert, ist die Combination beendet. Der tief dunkelgrün gefärbte krystallinische Niederschlag, der sich in Ammoniak mit braunoranger Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, wird abfiltrirt und mit Wasser, worin er unlöslich ist, ausgewaschen; darauf wird er noch feucht in 10 kg Ammoniak (17 %) gelöst. Zu dieser Lösung giebt man 7 kg

Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis auf 0° gehaltene Salzsäure. Die zunächst sich ausscheidenden schwarzen Flocken des Zwischenproductes verändern mit der langsam fortschreitenden Diazotirung nach und nach ihre Farbe und erscheinen schliesslich rein braun. Sobald dieses geschehen ist, führt man die Schlusscombination aus, indem man die Diazoverbindung in eine stets alkalisch gehaltene, mit Eis gekühlte Lösung von 38 kg R-Salz einträgt. Der Farbstoff bildet sich rasch und scheidet sich als schwarzer Niederschlag ab. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Zur Reinigung kann man ihn aus Wasser umlösen. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit blauer Farbe gelöst. Wolle wird durch den Farbstoff je nach der Stärke der Färbung violett bis violettschwarz gefärbt.

2. und 3. Darstellung der Farbstoffe aus Amido-p-phenolsulfosäure, α-Naphtylamin und Schaeffer'scher β-Naphtolsulfosäure bezw. α-Naphtolsulfosäure.

(Es ist unter dieser Bezeichnung die Säure gemeint, welche nach Neville & Winther aus Naphthionsäure entsteht.)

Man verfährt genau nach Beispiel 1., abgesehen davon, dass man bei der Schlusscombination an Stelle von 38 kg R-Salz, 28 kg Schaeffer'sches β-naphtolsulfosaures Natron bezw. ebensoviel α-naphtolsulfosaures Natron verwendet.

Der erste dieser beiden Farbstoffe bildet ein bronceglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit violetter Farbe löst; in dieser Lösung bewirkt Ammoniak einen Farbenumschlag ins Blauviolette.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff grün.

Der zweite Farbstoff ist dem ersten in seinen Reactionen sehr ähnlich.

B. Farbstoffe aus Amido-o-kresolsulfosäuren.

1. Farbstoffe aus der Amido-kresol-p-sulfosäure.

a) Darstellung des Zwischenproductes.

Wenn o-Kresol in der Wärme sulfurirt wird, so entsteht nach Handtke (Ber. d. d. ch. Ges. 1877, S. 3209) die o-Kresol-p-sulfosäure. Aus dieser Säure kann man mit Hülfe der Kolbe'schen Methode der Nitrirung von p-Phenolsulfosäure (Beilstein, II. Aufl. Bd. II, S. 540) eine Nitro-o-kresol-p-sulfosäure darstellen, deren Kaliumsalz in dunkel fleischfarbenen, zu Warzen vereinigten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt.

Reductionsmittel, wie z. B. Eisen- und Salzsäure oder Schwefelnatrium, führen die Nitrosulfosäure in eine Amidosulfosäure über, welche aus Wasser, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, in derben Nadeln krystallisirt. Eisenchlorid färbt eine verdünnte wässerige Lösung derselben auf kurze Zeit violettroth.

Zur Darstellung des erforderlichen Zwischenproductes, des Amido-o-kresol-p-sulfosäureazo-α-naphtylamins, verfährt man, wie es im Beispiel A 1. für die Gewinnung des Amido-p-phenolsulfosäureazo-α-naphtylamins angegeben wurde; als Ersatz für 21,5 kg amido-p-phenolsulfosaures Natron kommen 23 kg amidokresolsulfosaures Natron zur Verwendung. Das Zwischenproduct bildet dunkelgrüne Krystalle, die sich in Ammoniak mit bräunlich gelbrother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

b) Darstellung der Farbstoffe aus dem oben beschriebenen Zwischenproduct und Schaeffer'scher β-Naphtolsulfosäure bezw. R-Salz und α-Naphtolsulfosäure.

Behufs Diazotirung des Zwischenproductes löst man 36 kg desselben in 10 kg. Ammoniak (17%) und 1000 kg Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit 7 kg Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis gekühlte, verdünnte Salzsäure (21 kg Salzsäure von 22,5° B. und 500 kg Wasser). Nach ca. 4 Stunden hat sich die Diazotirung vollzogen und man kann die Schlusscombination ausführen. Dazu gebraucht man von Schaeffer'schem β-naphtolsulfosaurem Natron 28 kg, von α-naphtolsulfosaurem Natron ebensoviel und von R-Salz 38 kg.

C. Farbstoffe aus der Amido-p-kresolsulfosäure.

Das Verfahren ist genau dasselbe, wie bei den Farbstoffen aus o-Kresolsulfosäure

(s. Abschnitt B). Es finden dabei auch ganz dieselben Naphtolsulfosäuren Anwendung. Die Eigenschaften der hierher gehörigen, bislang noch nicht beschriebenen Verbindungen sind folgende:

Die beim Nitriren von p-Kresolsulfosäure entstehende Nitrosulfosäure (wahrscheinlich schon von Armstrong & Field, Ber. d. d. ch. Ges., 6, S. 974, erhalten) liefert ein in Wasser schwer lösliches Kalisalz, welches in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt.

Die Amido-p-kresolsulfosäure bildet farblose, derbe Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird in verdünnter wässeriger Lösung durch Eisenchlorid schwach grünlich gefärbt.

Ihre Diazoverbindung ist in Wasser leichter löslich als die Säure selbst. Das Zwischenproduct erscheint in Form kleiner, dunkelgrüner Krystalle, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe lösen; sein Ammoniaksalz krystallisirt in braunen, glänzenden Blättchen. Die Diazoverbindung des Zwischenproductes ist braunroth gefärbt und giebt mit verdünntem Ammoniak eine grünliche Lösung, die sich nach kurzer Zeit roth färbt.

Die Eigenschaften der in B und C aufgeführten Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Eigenschaften.	Farbstoffe aus Amido-o-kresol-p-sulfosäure und			Farbstoffe aus Amido-p-kresol-p-sulfosäure und		
	Schaeffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure	R-Salz	α-Naphtolsulfosäure von Neville & Winther	Schaeffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure	R-Salz	α-Naphtolsulfosäure von Neville & Winther
Farbe des festen Farbstoffes	Grünlich schwarz mit Metallglanz	Bräunlich violett mit Metallglanz	Bräunlich schwarz mit Metallglanz	Grünlich schwarz mit Metallglanz	Dunkelbraun mit Bronzeglanz	Dunkelgrün mit Metallglanz
Farbe der Lösung desselben	Rothviolett	Blauviolett	Blauviolett	Blauviolett	Ebenso	Violett
Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Blauviolett	Blau	Rothviolett	Blau	Ebenso	Ebenso
Dieselbe nach Zusatz von Salzsäure	Rothviolett	Blauviolett	Rothviolett	Ausscheidung dunkelvioletter Flocken	Ausscheidung violetter Flocken	Violett
Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Dunkelgrün	Ebenso	Ebenso	Dunkelgrün	Ebenso	Ebenso

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von neuen Disazofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen der Amido-p-phenol-, der Amido-o-kresol- und Amido-p-kresolsulfosäuren auf α-Naphtylamin und Verwendung dieser sogenannten Zwischenproducte zur Darstellung von neuen Tetrazofarbstoffen, indem dieselben mit der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure, mit R-Salz und mit α-Naphtolsulfosäure combinirt werden.

A. P. 396293 (Chr. Rudolph A. to K. Oehler). E. P. 1888 No. 10845. Fr. P. 191892. Farbstoffe, die nach obigem Patent dargestellt werden können, scheinen nicht in den Handel zu kommen.

No. 52616. Kl. 22. ALCIDE FRANCOIS POIRRIER und DANIEL AUGUST ROSENSTIEHL in PARIS.

Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Vom 26. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 25. October 1889. — Ertheilt d. 1. Juli 1890.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die alkylirten m-Diamine durch ihre Verbindung mit secundären Diazokörpern Farbstoffe von grosser Färbkraft bilden, welche die Wolle in schwarzen Nüancen licht- und seifenecht färben.

Diese Farbstoffe werden erhalten, indem die Disulfosäuren des α-Naphtylamins oder des Anilins mit α-Naphtylamin combinirt, die so erhaltene Verbindung diazotirt und diese secundären Diazoderivate mit einem substituirten m-Diamin vereinigt werden.

Die Disulfosäure des α-Naphtylamins wird erzeugt durch Sulfonirung der Piria'schen Naphthionsäure mittelst rauchender Schwefelsäure von 30 % (ungefähr 4 Theile) bei mittlerer Temperatur. Das Reactionsproduct wird in Wasser geschüttet, durch Stehenlassen bildet sich ein Niederschlag von Disulfosäure, welcher gesammelt und ohne weitere Reinigung verwendet wird.

Die Anilindisulfosäure wird erhalten durch Sulfonirung der p- oder m-Sulfanilsäure unter analogen Bedingungen. Auch in diesem Falle wird das Rohproduct der Reaction ohne irgend welche vorgängige Reinigung verwendet.

Von alkylirten Aminen werden angewendet: das diphenylirte und das ditolylirte m-Phenylendiamin, welche dadurch erhalten werden, dass man Resorcin mit Anilin bezw. o-Toluidin oder die m-Diamine mit den Phenolen bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Chlorcalcium, Chlorzink) erhitzt.

Beispiel I: In eine wässerige Lösung von 30 kg α-naphtylamindisulfosaurem Natron, dessen Darstellung oben angegeben ist, lässt man eine Lösung von 7 kg Natriumnitrit und 4—5 kg Salzsäure einfliessen. Sobald alles Nitrit in Reaction getreten ist, giesst man in das Gemisch 900 l einer wässerigen Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin (14,3 kg α-Naphtylamin enthaltend). Nach beendeter Reaction diazotirt man den gebildeten Farbstoff mit 7 kg Natriumnitrit und 20 kg Salzsäure. Die Diazoverbindung, welche sich aus der Flüssigkeit abscheidet, wird filtrirt und, ohne getrocknet zu werden, in eine alkoholische Lösung von 26 kg Diphenyl-m-phenylendiamin oder in eine Lösung von 30 kg Ditolyl-m-phenylendiamin eingetragen. Die überschüssige Salzsäure wird durch Zusatz von etwas essigsaurem Natron gesättigt.

Nach 24stündiger Digestion ist die Reaction beendet. Man scheidet den Farbstoff durch Ansäuern mit Schwefelsäure aus.

Beispiel II: Um das Derivat der Anilinsulfosäure zu erhalten, werden die 30 kg α-Naphtylamindisulfosäure des vorigen Beispiels durch eine äquivalente Menge Anilindisulfosäure ersetzt.

Beispiel III: Die von der p- oder m-Sulfanilsäure abgeleiteten Farbstoffe werden in analoger Weise erhalten, indem man als Ausgangsproduct 19 kg p- oder m-sulfanilsaures Natron nimmt.

Die erhaltenen Farbstoffe werden in teigförmigem Zustande aufbewahrt. Die freie Farbstoffsulfosäure ist in Wasser wenig löslich, ihre Alkalisalze lösen sich darin leichter und geben blaue Lösungen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man α-Naphtylamindisulfosäure, Anilindisulfosäure, p-Sulfanilsäure oder m-Sulfanilsäure mit α-Naphtylamin combinirt, die so erhaltenen Verbindungen diazotirt und das aus α-Naphtylamindisulfosäure erhaltene secundäre Diazoderivat mit Diphenyl- oder Ditolyl-m-phenylendiamin, die aus den übrigen drei genannten Säuren gewonnenen secundären Diazoderivate aber nur mit Diphenyl-m-phenylendiamin vereinigt.

Fr. P. 196793, 197963.

No. 44170. Kl. 22. Dr. R. NIETZKI in BASEL (SCHWEIZ).

(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.)

Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren.

Vom 16. November 1887 ab.

Ausgelegt d. 16. Januar 1888. — Ertheilt d. 20. Juni 1888.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die nitrirten Diazoverbindungen sich mit gewissen Oxycarbonsäuren zu Azofarbstoffen combiniren, welche nach Art der Alizarinfarbstoffe auf metallische Beizen anfärben. Die dazu geeigneten Oxycarbonsäuren sind vorzüglich die Salicylsäure und die α-Oxynaphtoësäure.

Beispiel I: 10 kg Metanitranilin werden in 40 kg Salzsäure von 20° B und 150 l Wasser gelöst. Unter guter Kühlung werden 5,4 kg Nitrit gelöst in der nöthigen Menge Wasser zugefügt. Nach einigem Stehen lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure und 25 kg calc. Soda in etwa 150 l Wasser einlaufen. Der zum grössten Theil sich ausscheidende Farbstoff wird durch Kochsalz völlig ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht.

Das Metanitranilin kann durch die gleiche Menge Paranitranilin sowie durch die Aequivalente der isomeren Nitrotoluidine (11 kg) oder Nitroxylidin (11,8 kg) ersetzt werden.

Die erwähnten Nitrokörper erzeugen mit Salicylsäure gelbe bis orangegelbe mit α-Oxynaphtoësäure tiefbraune Farbstoffe.

Da letztere für die technische Verwendung zu schwer löslich sind, bedient man sich zur Combination mit α-Oxynaphtoësäure zweckmässig der von Nietzki und Benckiser (Ber. d. chem. Ges. Bd. 18, S. 294) beschriebenen Orthonitranilinsulfosäure.

Beispiel II: 5 kg orthonitranilinsulfosaures Kalium werden in 50 l Wasser gelöst und durch Zusatz von 10 kg Salzsäure und 1,5 kg Natriumnitrit die Diazoverbindung hergestellt. Die Flüssigkeit lässt man in eine Lösung von 3,5 kg α-Oxynaphtoësäure und 7 kg calc. Soda in 50 l Wasser einlaufen und fällt den entstehenden Farbstoff mit Kochsalz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen:

1. durch Einwirkung von Salicylsäure auf die Diazokörper, welche aus folgenden Nitraminen dargestellt werden:
   m-Nitranilin, m-Nitro-p-toluidin (Schmp. 77,5°) o-Nitro-p-toluidin (Schmp. 114°) p-Nitro-o-toluidin (Schmp. 128°) m-Nitro-o-toluidin (Schmp. 107°),
   statt welcher Körper auch die durch partielle Reduction des technischen Binitrotoluols sowie die durch Nitrirung der technischen Toluidine erhaltenen Gemenge benutzt werden können, ferner das durch Nitriren des technischen Xylidins erhaltene Nitroxylidin;
2. durch Combination der o-Nitrodiazobenzolsulfosäure mit α-Oxynaphtoësäure.

A. P. 424019 $C_n H_{2n-8} NO_2 N_2 C_n H_{2n-9} OH COOH$ (R. Nietzki A. to Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). E. P. 1887 No. 17583. Fr. P. 187821 und Zusätze.

Fr. P. 193190. Nitriren von Azofarbstoffen aus Salicylsäure (Geigy & Co.). E. P. 1888 No. 13920.

Im Handel: Alizaringelb, Combination von Nitranilin und Salicylsäure, erzeugt auf gechromter Wolle reingelbe Nüancen von ausserordentlich Licht und Walkechtheit (Nietzki, Färber-Ztg. I S. 8, 26).

Bezüglich der Verwendung von Salicylsäure zu beizenfärbenden Wollfarbstoffen vergl. namentlich auch D. R. P. 51504 S. 325.

No. 46203. Kl. 22. Dr. R. NIETZKI in BASEL (SCHWEIZ).
(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.)

Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren.

Zusatz zu No. 44170.

Vom 25. Februar 1888 ab.

Ausgelegt d. 17. September 1888. — Ertheilt d. 19. December 1888.

Die im Hauptpatent benutzte Salicylsäure kann mit ähnlichem Erfolg durch die aus den drei isomeren Kresolen durch Einwirkung von Kohlensäure erhaltenen Kresotinsäuren ersetzt werden.

Es scheinen überhaupt zur Herstellung der beizenfärbenden Azofarbstoffe alle Oxycarbonsäuren geeignet zu sein, welche die Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung enthalten. So giebt die α-Oxynaphtoësäure gerade wie die Salicylsäure und ihre Homologen mit allen nitrirten Diazoverbindungen brauchbare Farbstoffe.

Die wesentliche Eigenschaft dieser Azofarbstoffe ist die, dass sie analog den Alizarinfarbstoffen auf metallische Beizen anfärben.

An folgenden Beispielen sollen die Darstellungsmethoden der verschiedenen Gruppen von Farbstoffen, die hier in Betracht kommen, erläutert werden.

1. Farbstoff aus p-Nitranilin und o-Kresotinsäure.

1,38 Theile p-Nitranilin werden in salzsaurer Lösung unter Kühlung mit 0,7 Theilen Natriumnitrit diazotirt. Nach vollendeter Diazotirung lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1,56 Theilen o-Kresotinsäure und 4 Theilen calcinirter Soda oder der entsprechenden Menge Aetznatron in 20 Theilen Wasser einlaufen. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein hellbraunes Pulver.

2. Farbstoff aus p-Nitranilin und α-Oxynaphtoësäure.

Die Diazotirung des p-Nitranilins geschieht in oben angegebener Weise. Die Lösung des Diazokörpers lässt man in eine Lösung von 1,9 Theilen α-Oxynaphtoësäure und 4 Theilen calcinirter Soda oder der entsprechenden Menge Aetznatron in 20 Theilen Wasser einlaufen. Der ebenfalls mit Kochsalz ausgeschiedene braune Farbstoff wird in Form einer Paste gebracht.

3. Farbstoff aus m-Nitranilin und p-Kresotinsäure.

1,38 Theile m-Nitranilin werden in 5 Theilen Salzsäure von 20° B. und 20 Theilen Wasser gelöst. Unter Kühlung werden 0,7 Theile Natriumnitrit hinzugefügt und nach vollzogener Diazotirung diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1,56 Theilen Kresotinsäure und 4 Theilen calcinirter Soda in 20 Theilen Wasser einlaufen gelassen. Bei der Kuppelung muss man sorgfältiger verfahren, da diese Farbstoffe schwieriger darzustellen sind. Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver.

4. Farbstoff aus m-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 77,5°) und m-Kresotinsäure.

Die Diazotirung geschieht wie bei m-Nitranilin. Ebenso die Reaction zwischen Diazoverbindung und m-Kresotinsäure. Der mit Kochsalz ausgeschiedene Farbstoff ist etwas heller und löst sich leichter als die vorhin beschriebenen Farbstoffe.

Sämmtliche Farbstoffe werden in Form einer Paste in den Handel gebracht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen:

1. durch Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol, sowie der im Patentanspruch 1. des Hauptpatentes genannten Nitrodiazoverbindungen auf die durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ortho-, Meta- und Parakresol, sowie auf das rohe Gemisch dieser Körper (Steinkohlentheerkresol) erhaltenen Kresotinsäuren,
2. durch Einwirkung derselben Nitrodiazoverbindungen auf α-Oxynaphtoësäure.

No. 48357. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren.

Zweiter Zusatz zu No. 44170.

Vom 21. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 28. März 1889. — Ertheilt d. 3. Juli 1890.

In derselben Weise wie die Diazokörper aus den im Hauptpatent genannten Nitranilinen und Nitrotoluidinen giebt auch das diazotirte o-Nitranilin gelbe Azofarbstoffe, deren wesentliche Eigenschaft darin besteht, dass sie auf metallische Beizen gehen.

Beispiel: 10 kg o-Nitranilin werden in 40 kg Salzsäure (20° B.) und 150 l Wasser gelöst. Unter guter Kühlung werden 5,4 Theile Natriumnitrit, gelöst in der nöthigen Menge Wasser, zugefügt.

Nach vollendeter Reaction lässt man diese Flüssigkeit zu einer Lösung von 10 kg Salicylsäure und 25 kg calcinirter Soda in etwa 150 l Wasser fliessen. Der mit Kochsalz ausgeschiedene Farbstoff wird in Form einer Paste in den Handel gebracht.

An Stelle der Salicylsäure kann auch eine der drei isomeren o-Carbonsäuren aus den drei isomeren Kresolen, ebenso α-Oxynaphtoësäure zur Verwendung kommen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes, darin bestehend, dass man an Stelle der im Anspruch 1. des Hauptpatentes No. 44170 genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindung aus o-Nitranilin verwendet.
2. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in Anspruch 2. des Hauptpatentes No. 44170 genannten o-Nitrodiazobenzolsulfosäure ein Salz des o-Nitrodiazobenzols verwendet oder dieses einwirken lässt auf eine der o-Oxycarbonsäuren aus den drei isomeren Kresolen.

No. 51504. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.

Vom 28. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 28. October 1889. — Ertheilt d. 26. Februar 1890.

Die Amidosalicylsäuren und deren Homologen, die Amidokresolcarbonsäuren, sind bisher zur Darstellung von Azofarbstoffen nur sehr wenig benutzt worden, und haben diese Säuren auch für andere Zwecke noch keine technische Verwendung erhalten.

Diese Amidosäuren sind in vorzüglicher Weise zur Darstellung einer neuen Klasse von Azofarbstoffen geeignet, so dass dieselben für die Technik sehr werthvoll werden dürften.

Die Diazoverbindungen dieser Amidosäuren vereinigen sich nämlich mit den bekannten Farbstoffcomponenten zu technisch wenig brauchbaren Producten, führen dagegen zu sehr werthvollen Farbstoffen, wenn man diese Diazoverbindungen zunächst mit α-Naphtylamin kuppelt, die so erhaltenen Amidoazofarbstoffe weiter diazotirt und dann mit irgend welchen Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt.

Alle Farbstoffe, welche sich so von den Amidosalicylsäuren und Amidocresolcarbonsäuren erhalten lassen, unterscheiden sich von den bisher bekannten Azofarbstoffen wesentlich dadurch, dass, während jene entweder nur für Färbereizwecke oder nur für Druck vortheilhaft verwendet werden

können, diese Producte sowohl für Druck als auch für Färbereizwecke gleich gut geeignet sind.

Dass sich diese neue Klasse von Farbstoffen so auffallend von den bisher bekannten Azofarbstoffen unterscheidet, findet seine Erklärung in dem allen diesen Farbstoffen eigenen Molecül Salicylsäure bezw. Cresolcarbonsäure.

Durch die o-Stellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppen dieser Säuren erhalten nämlich diese sämmtlichen Farbstoffe die ihren Werth vor allem bedingende Eigenschaft mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden, welcher sie im hohen Grade sowohl zum Druck mit Chromsalzen als auch zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle geeignet macht.

Diese Färbungen sind vollständig licht- und walkecht.

In ihren Eigenschaften so den Alizarinfarbstoffen gleichend, erhält man aber auch bei der Combinationsfähigkeit der Diazoverbindungen der oben geschilderten Amidoazofarbstoffe mit den verschiedensten bekannten Farbstoffcomponenten Farbstoffe, welche denselben auch in der Nüance gleich kommen und dieselben vollständig zu ersetzen vermögen.

Man erhält so z. B. sowohl Naphtazarin, als auch Anthracenbraun ähnliche Töne.

Abgesehen von diesen charakteristischen Merkmalen, besitzen diese Farbstoffe selbstverständlich auch die den übrigen Azofarbstoffen eigenen Eigenschaften, nämlich im sauren oder neutralen Bade Wolle direct anzufärben.

Man erhält speciell mit Hülfe der Naphtoldisulfosäuren nach vorliegendem Verfahren Producte, welche Wolle direct anzufärben vermögen, und erzielt mit denselben Nüancen bis zum tiefsten Blauschwarz, welche Färbungen walkecht sind. Diese sich von den Disulfosäuren der Naphtole ableitenden Farbstoffe sind dafür aber wegen ihrer zu grossen Löslichkeit zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle nicht gut geeignet, wohl aber zum Druck mit Chromsalzen.

Die sich von den verschiedenen Isomeren der Amidosalicylsäuren und Amidocresolsäuren ableitenden Farbstoffe unterscheiden sich von einander nicht wesentlich.

Die o-Amidosalicylsäurefarbstoffe besitzen etwas röthere Nüance als die p-Amidosalicylsäurefarbstoffe, die sich von den Amidocresotinsäuren ableitenden Producte sind ein wenig blauer als die der Amidosalicylsäure.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Klasse von Farbstoffen ist im Allgemeinen folgendes:

Die Diazoverbindungen der Amidosalicylsäuren und deren Homologen werden in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylamin gekuppelt, die nach 24 stündigem Stehen gebildeten, in glänzenden stahlblauen Nädelchen abgeschiedenen Amidoazofarbstoffe, nach dem Ansäuern und Filtriren zur Entfernung von nicht in Reaction getretenem α-Naphtylamin, weiter diazotirt und die erhaltenen, nach 3—4 stündigem Stehen abfiltrirten Diazoverbindungen auf irgend welche Farbstoffcomponenten einwirken gelassen.

Die erhaltenen Farbstoffe werden mit Kochsalz gefällt, abfiltrirt und am besten in Pastenform verwendet, da sie sowohl zu Druckzwecken, als auch für mit Chrom vorgebeizte Wolle geeignet sind.

I. Darstellung des Zwischenproductes p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin.

p-Amidosalicylsäure wird auf die bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt. Dieselbe bildet eine unlösliche graue Krystallmasse. Eine 5 kg Nitritgehalt entsprechende Menge wird in eine verdünnte salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich in Kurzem der Amidoazofarbstoff in stahlblauen, metallisch glänzenden Nädelchen ab. Nach 24 stündigem Stehen wird auf 50° erwärmt, mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung von nicht in Reaction getretenem α-Naphtylamin filtrirt.

Der so erhaltene Farbstoff löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe, färbt mit Chrom gebeizte Wolle braunroth und druckt mit der gleichen Nüance.

II. p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + α-Naphtol.

Die nach Beispiel 1. erhaltene, 5 kg Nitritgehalt entsprechende Menge Amidoazofarbstoff aus p-Amidosalicylsäure +

α-Naphtylamin wird in heissem Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst, abgekühlt und mit einer Lösung von 5 kg Nitrit versetzt. Nach dem Ansäuern scheidet sich die neue Diazoverbindung ab. Nach 3—4 stündigem Stehen wird abfiltrirt und die isolirte Diazoverbindung in eine alkalische Lösung von 12 kg α-Naphtol eingetragen.

Es entsteht ein tiefblauer Farbstoff. Derselbe wird mit Kochsalz gefällt und in Pastenform verwendet. Er druckt und färbt mit Chrom vorgebeizte Wolle tiefbraun.

Wenn man in diesem Beispiel das α-Naphtol durch β-Naphtol, Phenol, Resorcin, Dioxynaphtalin, ferner das sogenannte Zwischenproduct aus p-Amidosalicylsäure und α-Naphtylamin durch diejenigen aus o-Amidosalicylsäure, sowie o-Amido-m-cresolcarbonsäure ersetzt, so erhält man folgende Resultate:

	o-Amidosalicylsäure	p-Amidosalicylsäure	o-Amido-m-cresolcarbonsäure
Phenol	braunroth	braun	braunroth
Resorcin	rothbraun	rothbraun	rothbraun
α-Naphtol	braun	braun	braun
β-Naphtol	gelblichbraun	gelblichbraun	gelblichbraun
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun

III. p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + Phenyl-α-naphtylamin.

Trägt man die nach Beispiel II. erhaltene abfiltrirte Diazoverbindung in eine alkoholische Lösung von 15 kg Phenyl-α-naphtylamin ein, lässt 12 Stunden stehen und erwärmt gelinde, so erhält man einen tiefbraun färbenden und druckenden Farbstoff.

Bei Ersetzung der p-Amidosalicylsäure durch die isomere o-Amidosalicylsäure und durch o-Amido-m-cresolcarbonsäure erhält man dieselben Resultate; in beiden Fällen entsteht ein dunkelbrauner, schwer löslicher Farbstoff.

IV. p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + α-Naphtolmonosulfosäure (Piria).

Lässt man die nach Beispiel II. erhaltene Diazoverbindung auf 20 kg α-Naphtolmonosulfosäure, an Stelle von 12 kg α-Naphtol, in alkalischer Lösung einwirken, so bildet sich sofort ein tiefblau gefärbter Farbstoff. Derselbe wird durch Kochsalz gefällt; er druckt und färbt tief blauschwarz.

Bei Ersetzung der p-Amidosalicylsäure und der α-Naphtolsulfosäure durch die unten aufgezählten Componenten erhält man folgende Resultate:

	o-Amidosalicylsäure	p-Amidosalicylsäure	o-Amido-m-cresolcarbonsäure
Salicylsäure	braun	braun	braun
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria)	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz
α-Naphtolmonosulfosäure(Cleve&Witt)	tief blauschwarz	tief blauschwarz	tief blauschwarz
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer)	blauschwarz (rothstichig)	blauschwarz (rothstichig)	schwarz (rothstichig)
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
β-Naphtolmonosulfosäure (F-Säure)	violettschwarz	violettschwarz	violettschwarz
α-Naphtoldisulfosäure(PatentNo.45776)	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf)	schwach grauschwarz	schwach grauschwarz	schwach grauschwarz
β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure)	grauschwarz	grauschwarz	grauschwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	violettschwarz	violettschwarz	violettschwarz
β-Naphtoldisulfosäure G α-Naphtolcarbonsäure	braun	braun	braun
β-Naphtolcarbonsäure α-Naphtolsulfocarbonsäure	braunroth	braunroth	braunroth
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure $\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure	graubraun	graubraun	graubraun

Bei Anwendung von Aminen und deren Sulfo- und Carbonsäuren erhält man mehr braun- bis gelbrothe Farbstoffe, welche jedoch in Folge der Eigenschaft, auf mit Chrom vorgebeizte Wolle zu färben und zum Drucken geeignet zu sein, ebenfalls technisch sehr werthvoll sind.

V. p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + α-Naphtylaminmonosulfosäure.

Die nach Beispiel II. erhaltene Diazoverbindung von 5 kg Nitritgehalt wird in eine essigsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure eingetragen und 12 Stunden stehen gelassen.

Es wird erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Der Farbstoff färbt und druckt braun.

Bei Ersetzung der p-Amidosalicylsäure durch die entsprechenden Isomeren und Homologen, und der α-Naphtylaminmonosulfosäure durch m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, β-Naphtylaminmonosulfosäure, m-Anilinmonosulfosäure erhält man folgende Resultate:

	o-Amidosalicylsäure	p-Amidosalicylsäure	o-Amido-m-cresolcarbonsäure
m-Phenylendiamin	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun
α-Naphtylamin	rothbraun	rothbraun	rothbraun
β-Naphtylamin	braun	braun	braun
m-Anilinmonosulfosäure	rothbraun	rothbraun	rothbraun
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winter)	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schaeffer)	violettbraun	violettbraun	violettbraun
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) β-Naphtylamindisulfosäure R	braun	braun	braun

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck- und Färbereizwecke, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von

o-Amidosalicylsäure
(COOH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 6),
p-Amidosalicylsäure
(COOH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 4),
o-Amido-m-cresolcarbonsäure
(COOH : OH : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6)

mit α-Naphtylamin combinirt, die so erhaltenen Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und auf folgende Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken lässt:

m-Phenylendiamin,
m-Sulfanilsäure,
α-Naphtylamin,
Phenyl-α-naphtylamin,
β-Naphtylamin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winter),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schaeffer),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
α-Naphtol,
β-Naphtol,
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria und Cleve-Witt),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer, Bayer und F-Säure),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776 und Schöllkopf'sche Säure),
β-Naphtoldisulfosäure (R-, G- und F-Säure),
α-Naphtolcarbonsäure,
α-Naphtolsulfocarbonsäure,
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin,
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin,
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure,
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Fr. P. 198521 nebst 2 Zusätzen (31. Januar 1890). A. P. 438438. R. Lauch und C. Krekeler.

Ein aus Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin und Naphtolsulfosäure dargestellter Farbstoff von dunkelrothvioletter Nüance kommt unter der Bezeichnung **Diamantschwarz** in den Handel 2% erzeugen auf

gechromter Wolle in schwach essigsaurem Bade ein sehr widerstandsfähiges Schwarz, das mit Alizarin- oder Holzfarbstoffen etc. beliebig nüancirt werden kann.

Diamantgelb G und R sind Combinationen von m- und o-Amidobenzoësäure mit Salicylsäure, welche sehr lichtechte und angeblich auch seifenechte Chromlacke liefern.

No. 55649. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoësäure.

Vom 21. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. September 1890. — Ertheilt d. 21. Januar 1891.

In der Patentschrift No. 51504 ist eine Reihe echter Azofarbstoffe für Druck und Färberei beschrieben, welche sich von den Amidosalicylsäuren und deren Homologen, den Amidooxytoluylsäuren ableiten.

Dass diese Farbstoffe die Eigenthümlichkeit besitzen, mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden, ist dort den allen Farbstoffen eigenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen, sowie der Orthostellung derselben zu einander zugeschrieben.

Im Gegensatz zu diesen Ausführungen hat sich ergeben, dass auch die den Amidosalicylsäuren isomeren Amido-p-oxybenzoësäuren in gleicher Weise zu Farbstoffen führen, welche mit Chrom einen beständigen Lack zu bilden vermögen und so zu Druckzwecken geeignet sind.

Es muss mithin die Fähigkeit dieser Producte, mit Chrom eine feste Verbindung einzugehen, vor allem den in denselben enthaltenen Carboxylgruppen zugeschrieben werden.

Unerwähnt soll jedoch nicht bleiben, dass hier auch die Stellung der Hydroxylgruppe nicht ohne Bedeutung ist, denn die sich von den Amido-p-oxybenzoësäuren ableitenden Farbstoffe besitzen nicht das intensive Färbevermögen wie die sich von den Amidosalicylsäuren und deren Homologen ableitenden und sind nicht wie jene zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle oder Wolle im sauren Bade verwendbar, sondern fast nur zum Druck geeignet.

Die sich direct von den Amido-p-oxybenzoësäuren ableitenden Farbstoffe beanspruchen wenig Interesse, da sie meist zu leicht löslich sind und nicht genügend echt auf der Faser fixirt werden.

Technisch brauchbare Resultate erhält man vor allem erst bei Einführung von α-Naphtylamin in ihre Farbstoffmolecüle.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Klasse von Farbstoffen ist genau dasselbe wie das des Patentes No. 51504.

Die Diazoverbindungen von den Amido-p-oxybenzoësäuren werden in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylamin gekuppelt und in dieser essigsauren Lösung direct weiter diazotirt und dann die erhaltenen Diazoverbindungen auf Amine und Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken gelassen.

Unter Amido-p-oxybenzoësäure wird hier speciell die durch Nitrirung von p-Oxybenzoësäure und Reduction dieser Nitroverbindung erhaltene Amido-p-oxybenzoësäure verstanden.

Darstellung des sogenannten Zwischenproductes: Amido-p-oxybenzoësäure + α-Naphtylamin.

Amido-p-oxybenzoësäure wird auf bekannte Weise diazotirt und die unlösliche hellgefärbte Diazoverbindung von 5 kg Nitritgehalt in eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Die Bildung des Zwischenproductes geht nur langsam vor sich. Auf Zusatz von essigsaurem Natron und nach 24 stündigem Stehen ist dasselbe gebildet und hat sich in braunrothen Nädelchen abgeschieden. Das so erhaltene Product löst sich mit rein gelbrother Farbe in Alkalien und druckt gelbroth.

Zur Weiterdiazotirung dieses Amidoazofarbstoffes ist es nicht erforderlich, den-

selben zu isoliren, sondern es kann direct zu der essigsauren Lösung die berechnete Menge Nitrit zugegeben werden. Man macht salzsauer und lässt 3—4 Stunden stehen.

Die gelbgefärbte zum Theil gelöste Diazoverbindung wird mit Kochsalz ausgefällt, abfiltrirt und die so isolirte Diazoverbindung auf die unten aufgeführten Componenten einwirken gelassen, wobei, wie bekannt, die Amine in essigsaurer, die Phenole in alkalischer Lösung gekuppelt und erstere zur Vollendung der Einwirkung noch auf 80° erwärmt werden. Man erhält so folgende Resultate:

m-Phenylendiamin braun,
α-Naphtylamin violett,
m-Sulfanilsäure braun,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther) dunkelbraun,
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner) dunkelbraun,
β-Naphtylamindisulfosäure R dunkelbraun,
Phenol gelbbraun,
Resorcin rothbraun,
Salicylsäure gelbbraun,
α-Naphtol braun,
β-Naphtol braun,
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria) violettschwarz,
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève) violettschwarz,
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) gelbbraun,
β-Naphtolmonosulfosäure (F - Säure) violettschwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776) blauschwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf) violett,
β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure) violett,
α-Naphtolcarbonsäure violett,
α-Naphtolsulfocarbonsäure violett,
β-Naphtolsulfocarbonsäure braun,
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin braun,
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure braun.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung echter Azofarbstoffe für Druck, darin bestehend, dass man die durch Nitrirung von p-Oxybenzoësäure und Reduction der Nitroverbindung entstehende Amido-p-oxybenzoësäure mit α-Naphtylamin kuppelt, diesen Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und auf folgende Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren einwirken lässt:

m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, m-Sulfanilsäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther), β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schaeffer), β-Naphtylamindisulfosäure R, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (Piria), α-Naphtolmonosulfosäure (Clève), β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer), β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer), β-Naphtolmonosulfosäure (F-Säure), α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776), α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf), β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure), β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G, α-Naphtolcarbonsäure, α-Naphtolsulfocarbonsäure, $\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin, $\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

No. 46479. Kl. 22. STANISLAUS v. KOSTANECKI in MÜLHAUSEN i. E.

Verfahren zur Darstellung nitrosirter Resorcinazofarbstoffe.

Vom 3. Juli 1888 ab.
Aufgelegt d. 1. October 1888. — Ertheilt d. 16. Januar 1889.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die Resorcinazofarbstoffe sich mit der grössten Leichtigkeit nitrosiren lassen. Die entstehenden Nitrosoresorcinfarbstoffe gestatten mannigfaltige Anwendung, da diese Farbstoffe sowohl die färbenden Eigenschaften der Azofarbstoffe, als auch diejenigen der Nitrosophenole theilen. Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermassen:

1 Molecül eines Resorcinazofarbstoffes wird in Alkali gelöst, zu der Lösung 1 Molecül

Natriumnitrit hinzugesetzt und das Gemisch in verdünnte Säure eingetragen. Der Niederschlag wird colirt, ausgewaschen und als Paste zum Färben benutzt.

Beispiel 1: 10 kg Phenylazoresorcin $C_6H_5 - N = N - C_6H_3(OH)_2$ werden in 12,5 kg Natronlauge (36° B.) und 75 l Wasser gelöst. Hierzu setzt man eine Lösung von 3,25 kg Natriumnitrit in 5 l Wasser. Die Gesammtflüssigkeit wird nun in ein Gemisch von 9 kg Schwefelsäure (66° B.) und 30 l Wasser unter Eiskühlung und gutem Umrühren eingetragen.

Beispiel 2: 32 kg naphthionsaures Natron werden in der üblichen Weise diazotirt und in eine alkalische Lösung von 11 kg Resorcin gegossen. Zu der Farbstofflösung setzt man alsdann 7 kg Natriumnitrit hinzu und trägt die erhaltene Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure ein.

Das Färben geschieht entweder auf ungebeizter oder auf mit Chrom oder Eisen gebeizter Wolle; Baumwolle muss zuerst mordancirt werden. Das Drucken wird auf die beim Dinitrosoresorcin übliche Weise vorgenommen.

Die Nüancen variiren je nach der angewendeten Beize und der Natur des zur Darstellung des Azofarbstoffes angewendeten Amins.

Das Phenylazoresorcin liefert nach dem Nitrosiren mit Eisenbeize dunkel olivengrüne, fast schwarze Färbungen, mit Chrombeize dagegen braune Töne. Aehnliche Effecte werden auch mit den Resorcinazofarbstoffen des o- und p-Toluidins erzielt.

Brauchbare Farbstoffe werden ferner mit Naphthionsäuren erhalten. Folgende Naphthionsäuren können mit Resorcin zu Azofarbstoffen combinirt und dann nitrosirt werden:

1. α-Naphtylaminsulfosäure von Piria und Neville und Winther;
2. α-Naphtylaminsulfosäure von Witt (Ber. d. chem. Ges., XIX, S. 578);
3. β-Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Patent No. 20760);
4. β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner (Patent No. 22547);
5. β-Naphtylaminsulfosäure von Dahl (Patent No. 29084, 32221 und 32276);
6. β - Naphtylaminsulfosäure, Naphthionsäure F genannt, von Cassella & Co. (Patent Na. 43740).

Die sechs letztgenannten Farbstoffe geben auf ungebeizter Wolle braune, auf chromirter Wolle intensive dunkelbraune Färbungen; mit Eisenbeize mordancirte Wolle färbt sich damit dunkel olivengrün bis schwarz.

Die Färbungen aller oben beschriebenen Farbstoffe sind für Wolle vollständig waschecht. Bei der Baumwolle werden die keine Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffe selbst beim längeren Kochen mit Seifenlösung nicht abgezogen; enthalten sie jedoch eine Sulfogruppe, so ist ihre Waschechtheit geringer.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung nitrosirter Azofarbstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Resorcinazofarbstoffe, welche durch Combination von Resorcin mit den Diazoverbindungen folgender Amine und Aminsulfosäuren dargestellt werden: Anilin, o- und p-Toluidin, α-Naphtylaminsulfosäure von Neville und Winther, α-Naphtylaminsulfosäure von Witt, β-Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik, β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner, β-Naphtylaminsulfosäure von Dahl und β-Naphtylaminsulfosäure von Cassella & Co.

Die Verbindungen scheinen bis jetzt nicht in den Handel gekommen zu sein.

No. 49872. Kl. 22. Dr. OTTO N. WITT in WESTEND-CHARLOTTENBURG.
(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Naphtolhydrochinonsulfosäure.

Vom 30. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. Juli 1889. — Ertheilt d. 23. October 1889.

Lässt man Diazoverbindungen in Gegenwart von Acetaten oder anderen zu diesem Zwecke gebräuchlichen Salzen auf die α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure (im Nachfolgenden kurz als β-Naphtohydrochinonsulfosäure bezeichnet) einwirken, so erfolgt in den meisten Fällen Einwirkung unter Bildung von Azofarbstoffen. Diese Beobachtung ist neu und steht im Widerspruch mit dem, was nach den herrschenden Anschauungen über die Bildung solcher Farbstoffe zu erwarten war. Die entstehenden Farbstoffe zeichnen sich dadurch vor den bisher bekannten Azofarbstoffen aus, dass zu ihrer Befestigung auch auf der thierischen Faser mit Vortheil Metallbeizen verwendet werden können. Namentlich auf mit Chromoxyd vorgebeizter Wolle werden auf diese Weise schöne und sehr echte violette bis blaue Töne erhalten.

Die nachstehenden Combinationen wurden bezüglich ihrer Bildung und Verwendung als vortheilhaft erkannt:

1. Durch Vereinigung der aus 173 Theilen Sulfanilsäure in bekannter Weise erhaltenen Diazobenzolsulfosäure mit 257 Theilen β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässeriger Lösung unter Zusatz von essigsaurem Kalk wird ein Farbstoff erhalten, dessen rothe Lösung gechromte Wolle aus schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade in rothvioletten Tönen anfärbt.

2. Durch Vereinigung der aus 223 Theilen Piria'scher Naphthionsäure erhaltenen Diazonaphtalinsulfosäure mit 257 Theilen β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässeriger Lösung unter Zusatz von Natriumacetat wird ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade blaugrau bis tiefviolett färbt.

3. In gleicher Weise wird aus der schwer löslichen, durch directe Sulfurirung von β-Naphtylamin entstehenden β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, von welcher 223 Theile in die Diazoverbindung übergeführt und mit 257 Theilen β-Naphtohydrochinonsulfosäure in kalter, wässeriger Lösung unter Zusatz von essigsaurem Kalk combinirt werden, ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade rein grau bis grauviolett färbt.

4. Aus 223 Theilen der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-sulfosäure wird durch Ueberführung derselben in die Diazoverbindung und Combination mit 257 Theilen β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässeriger Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Kalk ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade schiefergrau bis blauviolett färbt.

5. Durch Verwendung von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure in genau gleicher Weise und gleichen Mengenverhältnissen wird ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade röthlichgrau bis violett färbt.

6. Durch Diazotirung von 303 Theilen der nach dem Patent No. 27346 erhaltenen Naphtylamindisulfosäure und Combination mit 257 Theilen β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in wässeriger, kalter Lösung unter Zusatz von Natriumacetat wird ein Farbstoff erhalten, dessen bläulichrothe, wässerige Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade rothgrau bis violett färbt.

7. Wird in vorstehender Vorschrift die Naphtylamindisulfosäure des Patentes No. 27346 durch die gleiche Menge der Naphtylamindisulfosäure des Patentes No. 41957 ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, dessen bläulichrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade graublau bis indigoblau färbt.

Patent-Ansprüche:

1. Die Herstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus Sulfanil-

säure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

2. Die Herstellung eines Metallbeizen anfärbenden Azofarbstoffes aus Naphthionsäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
3. Die Herstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der schwer löslichen, durch directe Sulfurirung von β-Naphtylamin herstellbaren β-Naphtylamin-α-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
4. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
5. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
6. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der Naphtylamindisulfosäure des Patentes No. 27346 und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
7. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der Naphtylamindisulfosäure des Patentes No. 41957 und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

Fr. P. 197396 vergl. das folgende D. R. P. No. 49979.

No. 49979. Kl. 22. Dr. OTTO N. WITT in WESTEND-CHARLOTTENBURG.

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin).

Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus α-β-Dioxynaphtalin.

Vom 3. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. Juli 1889. — Ertheilt d. 30. October 1889.

Dieses Verfahren beruht auf der neuen und unerwarteten Beobachtung, dass das Ortho-(α-β-)dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon) dem sogenannten Griess'schen Gesetz nicht folgt, sondern, im Widerspruch mit demselben, mit Diazoverbindungen normal reagirend, Azofarbstoffe liefert.

Diese Farbstoffe sind orange, rothe oder braun gefärbte Substanzen, welche sich aber, zum Unterschiede von allen bisher bekannten Azofarbstoffen, mit den Metalloxyden der Eisengruppe, ganz besonders aber mit Chromoxyd und basischen Chromsalzen zu rothen bis blauvioletten Lacken vereinigen, wodurch ihnen vollkommen neue Anwendungsgebiete in der Färberei und dem Zeugdruck gesichert werden, zumal da diese Lacke sich durch hervorragende Echtheit auszeichnen.

Die Fähigkeit, Metallbeizen anzufärben, kommt allen Azoderivaten des α-β-Dioxynaphtalins zu. Es hat sich indessen gezeigt, dass diejenigen, welche eine oder mehrere Sulfogruppen enthalten, sich hauptsächlich zum Drucken und Färben auf Wolle eignen, während die nicht sulfurirten zur Anwendung auf Baumwolle geeigneter sind.

A. Baumwollfarbstoffe.

Diese können aus beliebigen Salzen von Diazoverbindungen hergestellt werden, indem man sie im Verhältniss gleicher Molecüle auf eine wässerige, mit Natriumacetat oder anderen schwach alkalisch wirkenden Salzen versetzte Lösung von α-β-Dioxynaphtalin einwirken lässt, wofür die nachstehenden Beispiele als typisch gelten können.

I. Die aus 93 Gewichtstheilen Anilin, 200 Theilen 37 proc. wässeriger Salzsäure und 69 Theilen Natriumnitrit in bekannter Weise bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid wird zu der kalt gehaltenen wässerigen Lösung von 160 Theilen α-β-Dioxynaphtalin und 150 Theilen krystallisirtem Natriumacetat hinzugefügt. Es scheidet sich der Farbstoff sofort als brauner Niederschlag ab. Derselbe ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem spärlich löslich. Er färbt Baumwolle unter Mitwirkung von Thon-

erdebeize röthlichviolett, mit Chrombeize tiefviolett.

II. In derselben Weise wird aus 140 Gewichtstheilen p-Nitranilin, 200 Theilen Salzsäure, 60 Theilen Natriumnitrit, 160 Theilen α-β-Dioxynaphtalin und 150 Theilen Natriumacetat ein Farbstoff als orangebrauner Niederschlag erhalten, welcher Baumwolle mit Hülfe von Thonerdebeize bläulichroth, mit Chrombeize bordeauxroth anfärbt.

In derselben Weise können aus anderen, nicht sulfurirten Diazoverbindungen, wie z. B. Diazophenolchlorid, den Diazonaphtalinchloriden, Tetrazodiphenylchlorid, Diazobenzolchlorid u. a. m. Farbstoffe erhalten werden, welchen allen die Verbindungsfähigkeit mit Metallbeizen gemeinsam ist. Alle diese Farbstoffe vereinigen sich mit Alkalibisulfiten zu lockeren Molecularverbindungen.

B. Wollfarbstoffe.

Lässt man die verschiedenen, von aromatischen Amidosulfosäuren sich ableitenden Diazoverbindungen auf α-β-Dioxynaphtalin einwirken, so erhält man wasserlösliche Azofarbstoffe, welche auf gebeizte Baumwolle schlecht ziehen, dagegen sich in hohem Grade zur Erzielung echter Färbungen auf Wolle eignen. Die nachstehend beschriebenen Darstellungsmethoden sind typische Beispiele.

I. Trägt man in die kalte wässerige Lösung von 160 Theilen α-β-Dioxynaphtalin und 150 Theilen Natriumacetat die wässerige Anschlemmung von 184 Theilen Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure bereitet) ein, so erhält man eine orangerothe Lösung, aus welcher der gebildete Farbstoff ausgesalzen werden kann. Derselbe färbt ungebeizte Wolle orange, dagegen Wolle, welche vorher in bekannter Weise mit Alaun angesotten wurde, aus siedendem Bade granatroth, mit Chromsalzen angesottene Wolle aber tiefrothviolett. Diese Färbungen sind walkecht.

II. In gleicher Weise wird aus 160 Theilen α-β-Dioxynaphtalin, 150 Theilen Natriumacetat und 234 Theilen β-Diazonaphtalin-β-sulfosäure ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe wässerige Lösung aus siedendem, mit Essigsäure angesäuertem Bade ungebeizte Wolle braunroth, mit Alaun angesottene bordeauxroth, mit Chromsalzen angesottene Wolle tiefröthlich indigoblau färbt. Auch diese Färbungen sind walkecht.

III. In gleicher Weise und unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse wird aus β-Diazonaphtalin-α-sulfosäure ein Farbstoff erhalten, welcher schimmernde, selbst in siedendem Wasser schwer lösliche Krystallblättchen bildet und am besten in Pastenform verwendet wird. Er färbt die Wollenfaser ähnlich dem im Beispiel II. beschriebenen.

IV. Ein ganz ähnlicher, aus siedendem Wasser in Form ziegelrother Kryställchen krystallisirender Farbstoff wird in gleicher Weise und unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse aus diazotirter Naphthionsäure erhalten.

Patent-Ansprüche:

1. Die Darstellung eines zum Färben und Bedrucken von Baumwolle unter Mitwirkung von Metallbeizen geeigneten Farbstoffes aus Diazobenzolsalzen und α-β-Dioxynaphtalin.
2. Die Darstellung eines ähnlichen Farbstoffes aus Diazonitrobenzolsalzen und α-β-Dioxynaphtalin.
3. Die Darstellung eines Metallbeizen färbenden Wollfarbstoffes aus Diazobenzolsulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.
4. Die Darstellung eines Metallbeizen färbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der sogenannten Brönner-schen β-Naphtylaminmonosulfosäure entstehenden β-Diazonaphtalin-β-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.
5. Die Darstellung eines Metallbeizen anfärbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der schwer löslichen, aus β-Naphtylamin durch directe Sulfurirung entstehenden β-Naphtylamin-α-monosulfosäure gebildeten β-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.
6. Die Darstellung eines Metallbeizen anfärbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der Piria'schen Naphthionsäure erhaltenen α-Diazonaphtalin-α-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

A. P. 420372. Farbstoff aus Brönner'scher β-Naphtylaminmonosulfosäure und β-Naphtohydrochinon. 420373, — aus β-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtohydrochinon-β-sulfo-

säure. 420374. — aus α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) und β-Naphtohydrochinon. (O. N. Witt A. to Badische Anilin- und Sodafabrik). Fr. P. 197396 Badische Anilin- und Sodafabrik. E. P. 1889 No. 2499.

Die Verbindungen scheinen bisher nicht in den Handel zu kommen. Ueber die Darstellung der α-β-Dioxynaphtalinsulfosäure vergl. D. R. P. 50506 S. 272.

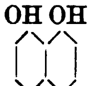
No. 51559. Kl. 8. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe von Azofarbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin.

Vom 30. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 20. Juni 1889. — Ertheilt d. 26. März 1890.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das von Erdmann (Ann. 247 S. 356) beschriebene 1—8-Dioxynaphtalin von der Formel:



mit Sulfosäuren des α- und β-Naphtylamins combinirt, Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Wolle orseilleroth färben, auf chromirter Wolle dagegen mit gleicher Farbmenge eine schwärzlich violette, bedeutend intensivere Färbung zeigen, welche sich bis zu Schwarz steigern lässt, eine Eigenschaft, welche bei einfachen Azofarbstoffen bisher nicht beobachtet worden ist.

Brauchbare Resultate haben bis jetzt die Combinationen der Naphthionsäure und der β-Naphtylamin-α-sulfosäure ergeben.

Als Beispiel für die Darstellung diene Folgendes:

24,5 kg naphthionsaures Natron löst man in 550 kg Wasser, setzt zur Lösung 100 kg Eis und 73 kg Salzsäure (25 % HCl) und diazotirt mit 7 kg Natriumnitrit, gelöst in 28 kg Wasser.

Die Diazoverbindung trägt man in eine Lösung von 16 kg Dioxynaphtalin in 27 kg calcinirter Soda und 1200 kg Wasser ein.

Der entstehende Niederschlag wird nach 2 stündigem Rühren auf dem Filter gesammelt, gepresst und zur Reinigung in 8000 kg Wasser unter Zusatz von 0,5 kg calcinirter Soda kochend gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff mit Kochsalz gefällt, gepresst und getrocknet.

Bei der Darstellung des Farbstoffes kann die Soda bis auf die zur Lösung des Dioxynaphtalins nöthige Menge durch essigsaures Natron ersetzt werden. Die Farbstoffbildung erfolgt in diesem Falle langsamer und muss durch anhaltendes Rühren unterstützt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Bildung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe eines Azofarbstoffes, welcher durch Combination von einem Molecül 1—8-Dioxynaphtalin mit einem Molecül diazotirter Naphthionsäure oder eines solchen, welcher durch Combination desselben Dioxynaphtalins mit einem Molecül diazotirter β-Naphtylamin-α-sulfosäure (welche letztere dem in Alkohol schwer löslichen Natriumsalz der β-Naphtylaminsulfosäure des Patents No. 20760 entspricht) erzeugt wird.

Fr. P. No. 198897. Farbstoffe dieses Patents scheinen noch nicht in den Handel zu kommen.

No. 52958. Kl. 8. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe von Azofarbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin.

Zusatz zu No. 52559 vom 30. April 1889.

Vom 8. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 9. September 1889. — Ertheilt d: 25. Juni 1890.

Im Hauptpatent sind zwei Farbstoffe aus 1—8-Dioxynaphtalin erwähnt, welche die Eigenschaft besitzen, auf chromirter Wolle werthvolle Farbentöne zu liefern.

Es ist nun weiter gefunden, dass sich das 1—8-Dioxynaphtalin ausser mit den dort genannten Naphtylaminsulfosäuren auch mit anderen Sulfosäuren des α- und β-Naphtylamins zu Azofarbstoffen von ähnlichen Eigenschaften vereinigen lässt.

Durch Combination des 1—8-Dioxynaphtalins mit

I. 1—5-α-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. d. Chemie, Bd. 247, S. 315).

II. β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (D. R. P. No. 29084), entsprechend dem in Alkohol leicht löslichen Natronsalz der nach dem D. R. P. No. 20760 erhaltenen schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäuren.

III. β-Naphtylamin-β-sulfosäure, schwer lösliche Sulfosäure der nach dem D. R. P. No. 22547 erhaltenen β-Naphtylaminsulfosäuren.

VI. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. R. P. No. 39925 und 44248), sowie mit

V. den ungetrennten schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäuren (D. R. P. No. 20760) erhält man Azofarbstoffe, welchen sämmtlich die im Hauptpatent hervorgehobene charakteristische Eigenschaft gemeinsam ist, ungebeizte Wolle orseilleroth zu färben, dagegen auf chromirter Wolle blaue bis schwarze Töne zu erzeugen.

Als Beispiel sei die Darstellung des Farbstoffes aus β-Naphtylamin-γ-sulfosäure und 1—8-Dioxynaphtalin angegeben: 11,2 kg β-Naphtylamin-γ-sulfosäure werden unter Zusatz von 2 kg Aetznatron in 300 l Wasser gelöst; die Lösung wird nach Zusatz von 150 kg Eis unter Umrühren mit einer Mischung von 25 kg Salzsäure (25 % HCl) und 100 l Wasser versetzt und mit einer Lösung von 4 kg Natriumnitrit in 10 l Wasser diazotirt.

Nach 24 stündigem Umrühren, unter angemessener Kühlung mit Eis, lässt man die diazotirte Mischung in eine zuvor mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 8 kg (1—8-) Dioxynaphtalin, 2 kg Aetznatron und 15 kg essigsaurem Natron in 5000 l Wasser einlaufen.

Den in Lösung befindlichen Farbstoff fällt man hierauf mit Kochsalz, erwärmt auf 80°, um den Niederschlag zu verdichten, lässt erkalten, filtrirt, presst und trocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der im Patentanspruch des Hauptpatentes genannten Naphthionsäure bezw. β-Naphtylamin-α-sulfosäure ein Molecül der 1—5-α-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Annalen der Chemie Bd. 247, S. 315), bezw. der β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (D. R. P. No. 29084), β-Naphtylamin-β-sulfosäure (D. R. P. No. 22547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. R. P. No. 39925 und No. 44248) oder der ungetrennten schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäure (D. R. P. No. 20760) mit einem Molecül 1—8-Dioxynaphtalin (Erdmann, Annalen der Chemie, Bd. 247, S. 356) combinirt.

PATENTANMELDUNG F. 4173. Kl. 22. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Herstellung von neuen Wolle violett bis blauschwarz färbenden Farbstoffen aus den in P. A. F. 4158 beschriebenen dioxynaphtalindisulfosauren Salzen.

Vom 19. Mai 1889. — Ausgelegt d. 12. August 1889.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von neuen Wolle blauschwarz färbenden Farbstoffen aus Dioxynaphtalindisulfosäure der Patentanmeldung vom 6. Mai 1889 durch Combination derselben, mit den Diazoazoverbindungen, welche man durch Paarung der nachbenannten Amidosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgender Diazotirung der entstandenen Producte erhält.

Die angewandten Amidosulfosäuren sind folgende:

Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, Amidophenolsulfosäure, Amido-o-kresolsulfosäure, Amido-p-kresolsulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, β-Naphtylamin-disulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure R, Naphtylamindisulfosäure des Patentes No. 27346, β-Naphtylamintrisulfosäure, Naphthionsäure, Naphtalidinsulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure II, α-Naphtylamindisulfosäure III des Patentes No. 41957, α-Naphtylamintrisulfosäure des erlosch. Patentes No. 22545, Benzidindisulfosäure, Tolidindisulfosäure.

Fr. P. 200210.

PATENTANMELDUNG C. 2944. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung secundärer Disazo- und Tetrazofarbstoffe.

Vom 27. März 1889. — Ausgelegt d. 25. September 1890.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, indem man:
   a) die Diazoderivate von Anilin, o-Toluidin, m-Xylidin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure mit Amidosulfonaphtoläther oder die Diazoderivate von Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Anilindisulfosäure mit Amidonaphtoläther verbindet,
   b) diese Körper diazotirt und
   c) die Diazoverbindungen einwirken lässt auf β-Naphtol, β_1-β_2-Dioxynaphtalin, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, indem man:
   a) die Diazoderivate von α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-a-monosulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-β-disulfosäure, D. R. P. 27364 mit Amidosulfonaphtoläther oder die Diazoderivate von β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-β-disulfosäure, β-Naphtylamintrisulfosäure, aus der Säure des D. R. P. 22038 mit Amidonaphtoläther verbindet,
   b) diese Körper diazotirt und
   c) die Diazoverbindungen einwirken lässt auf β-Naphtol, β_1-β_4-Dioxynaphtalin, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, m-Oxydiphenylamin.
3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, indem man:
   a) die Tetrazoverbindungen von Benzidin, o-Tolidin mit Amidosulfonaphtoläther,

oder Benzidin, o-disulfosäure mit Amidonaphtoläther verbindet,

b) diese Körper weiter diazotirt und

c) die Tetrazoverbindungen combinirt mit: α-Naphtolmonosulfosäure oder mit β-Naphtoldisulfosäure R.

PATENTANMELDUNG F. 4559. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung grünblauer bis blauschwarzer secundärer Disazofarbstoffe.

Vom 27. Januar 1890. — Ausgelegt d. 6. October 1890.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen, blaugrünen bis blauschwarzen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man:

1. Die Diazoverbindungen von: p-Sulfanilsäure, Disulfanilsäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$), Toluidinmonosulfosäure ($NH_2 : SO_3H : CH_3 = 1:2:4$), p-Toluidindisulfosäure (aus der Monosulfosäure durch Sulfuriren), α-Naphtylamindisulfosäure des D. R. P. 41957, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure des D. R. P. 20760, β-Naphtylamindisulfosäure G, mit den α-Amido-β-naphtoläthern (α-β) kuppelt, die resultirenden Amidoazoderivate weiter diazotirt und die erhaltenen Diazoverbindungen einwirken lässt, auf α-Naphtol-α-monosulfosäure (Clève), β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer), β-Naphtoldisulfosäure R;
2. die aus diazotirter Disulfanilsäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$), p-Toluidindisulfosäure (aus der Monosulfosäure durch Sulfuriren), α-Naphtylamindisulfosäure D. R. P. 41957, oder β-Naphtylamindisulfosäure G und α-Amidonaphtoläthern (α-β) zu erhaltenden Amidoazoverbindungen weiter diazotirt, und mit α- oder β-Naphtol kuppelt.
3. den weiter diazotirten Farbstoff aus diazotirter p-Sulfanilsäure und α-Amido-β-naphtoläthern (α-β) mit α-Naphtol vereinigt.
4. Die Diazoverbindung der Farbstoffe aus diazotirter Disulfanilsäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$) und α-Amido-β-naphtoläthern (α-β) oder aus diazotirter β-Naphtylamin-α-monosulfosäure D. R. P. 20760 und α-Amido-β-naphtoläthern mit α-Naphtoldisulfosäure S (D. R. P. 40571) combinirt.

Baumwollazofarbstoffe.

vergl. B. I. S. 455.

Veränderungen in der Patentliste:

D. R. P.	Erloschen:	
43382. S. 443.	October 1888.	H. Wichelhaus und C. Krohn. Verfahren zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffs aus Naphthionsalz.
41819. S. 505.	Februar 1890.	Dr. L. Paul (Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel). Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyldicarbonsäure sowie deren Methyl- und Aethyläthern.
44089. P. A. P. 3201. S. 508.	Februar 1890.	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der m-Diamidodiphensäure. Zusatz zu 41819.
44161. P. A. P. 3338. S. 508.	Februar 1890.	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel. Verfahren zur Darstellung eines gelbrothen Baumwollazofarbstoffs aus Tetrazodiphenyldicarbonsäure und Resorcin. Zusatz zu 41819.
44881. P. A. P. 3339.	Juli 1890.	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotirten Diamidoazodiphenylen.
43644. S. 528.	Mai 1889.	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel und Dr. O. Hoffmann. Verfahren zur Darstellung von rothen Farbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Diamidotriphenylmethans und seiner Homologen auf β-Naphtoldisulfosäure R.
44171. P. A. W. 5112. S. 533.	April 1891.	Dr. O. N. Witt (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin). Verfahren zur Darstellung violetter Azofarbstoffe durch Einwirkung von Dinitrodiazobenzol auf die Mono- und Disulfosäuren des β-Naphtylamins.

40890. S. 548.	März 1889.	Dr. P. Fischer und Dr. H. Michaelis. Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen durch Combination von Diazoamidoverbindungen mit Phenolen.
43433. P. A. F. 3365 S. 549.	Januar 1890.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser beim Drucken.

P. A.	Ertheilt.	
C. 24035. S. 464.	D. R. P. 44209. 27. Juni 1888.	L. Cassella & Co. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen und zur Ueberführung dieser Sulfosäuren in die entsprechenden Basen.
F. 3274. S. 493.	D. R. P. 44650. 1. August 1888.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffs. 3. Zusatz zu D. R. P. 38802.
P. 3426.	4. Juli 1888.	A. Fr. Poirrier und D. A. Rosenstiehl. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangsproduct.
P. 3385.	D. R. P. 44045. 6. Juni 1888.	A. Fr. Poirrier und D. A. Rosenstiehl. Verfahren zur Darstellung von Reductionsproducten von Nitrotoluidin bezw. Nitroxylidin und von Azofarbstoffen daraus.
P. 3433.	D. R. P. 44554. 25. Juli 1888.	
N. 1686. S. 534.	D. R. P. 44170.	Dr. R. Nietzki. Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren.
F. 3439. S. 454.	D. R. P. 44954. 29. August 1888.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung gelb bis rothbraun färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin.
	Versagt:	
F. 3216. S. 493.	Juli 1888.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffs aus Tetrazodiphenoläther.
P. 3209. S. 520.	Mai 1888.	Dr. L. Paul. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus tetrazotirten Monamidoazodiphenylen.
	Zurückgezogen:	
E. 1927. S. 545.	Juli 1888.	Ewer & Pick. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten von Aldehyden und den Sulfosäuren aromatischer Amine und zur Combination derselben mit Tetrazodiphenyl und -ditolyl.

In Folge eines Rechtsstreites der Firma L. Cassella & Co. gegen die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin ist durch eine Entscheidung des Reichsgerichts vom 1. November 1890 der Patentanspruch des Patents No. 40954 (B. I. S. 483): Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen eingeschränkt worden.

Der Patentanspruch lautete:

> Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus 1 Molecül Tetrazodiphenylsalz oder 1 Molecül Tetrazoditolylsalz und 1 Molecül m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure entstehenden Zwischenproducte mit 1 Molecül folgender Körper combinirt: Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, Naphtol, Naphtolmonosulfosäure, Naphtoldisulfosäure, Salicylsäure, Oxynaphtoësäure.

Nach dem Urtheil des Reichsgerichts ist nun unter β-Naphtoldisulfosäure nur β-Naphtoldisulfosäure R und nicht auch β-Naphtoldisulfosäure G zu verstehen, weil nur die erstere in den 80 Beispielen des Patents aufgeführt wird.

In der That liefert auch die Combination Benzidin (Tolidin), 1 Molecül β-Naphtoldisulfosäure G und 1 Molecül Phenol einen unbrauchbaren Baumwollfarbstoff, der aber durch Alkylirung säureecht und brauchbar gemacht werden kann. Diese Operation führt zu einem Wolle in saurem, Baumwolle in alkalischem Bade direct färbenden Farbstoff, der von Cassella & Co. als Diaminscharlach in den Handel gebracht wird. Vergleiche auch D. R. P. 54084.

In der Begründung des Urtheils wird unter anderem ausgeführt, „dass sich angesichts der ungeheueren Anzahl bereits bekannter Theerfarben nicht jede neue Darstellung eines neuen Farbstoffs als eine patentfähige Erfindung von gewerblicher Verwerthbarkeit ansprechen lässt. Steht es fest, dass der neue Farbstoff gegenüber den bereits bestehenden Farbstoffen für das Gewerbe keine Bedeutung hat, so ist die neue Darstellung nicht patentfähig.“

Die noch immer zunehmende Bedeutung, welche die Baumwollazofarbstoffe für die Färberei gewonnen haben, ist am besten aus der grossen Zahl der hierher gehörigen Patente zu ersehen. Wenngleich eine ganze Anzahl derselben auch nur den Zweck haben, Umgehungen zu verhindern oder zu ermöglichen, finden sich doch auch eine Menge wichtiger Neuerungen, welche sich bereits in der Praxis eingebürgert haben.

Von den zur Darstellung dieser Azofarbstoffe als Ausgangsmaterial dienenden Diaminbasen kommen auch gegenwärtig noch in erster Linie in Betracht: Benzidin (in geringerem Maasse einige Sulfoderivate desselben), Tolidin, Dimethyloxybenzidin und Diamidostilbendisulfosäure, über deren Gewinnung wesentlich Neues nicht nachzutragen ist (vergl. B. I. S. 459). Die von Sandmeyer aufgefundene Bildung von Azoxybenzol beim Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und Natronlauge ermöglicht die Darstellung von Monomethylbenzidin, dessen Verwendung indessen technisch vor der des Benzidins oder Tolidins keine Vortheile bietet (vergl. D. R. P. 52839).

Die Zahl der aus obigen Basen dargestellten Farbstoffe ist bedeutend vermehrt, so dass gegenwärtig fast alle Nüancen ausser grün von gelb bis blau und violett vertreten sind. Neu und von hervorragendem technischen Interesse sind namentlich die Endglieder dieser Reihe, dunkelbraune oder -blaue bis schwarze Farbstoffe, welche entweder nach den für Wollschwarz angewandten Methoden durch Anhäufung von Azogruppen und Vergrösserung des Molecüls oder durch Combination der von Cassella eingeführten Amidonaphtolsulfosäure (D. R. P. 55648, Diaminschwarz) dargestellt werden können.

Letztere Farbstoffe gestatten ein Diazotiren und nochmaliges Combiniren auf der Faser, wodurch Echtheit wie Intensität der Färbung bedeutend erhöht werden (D. R. P. 50463 ff.).

Auch in der Fabrikation der rein blauen Farbstoffe sind zum Theil durch Verwendung der neu dargestellten Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren Fortschritte gemacht worden, welche schon jetzt gestatten, dieselben in manchen Fällen an Stelle des Indigos anzuwenden. Von Interesse ist bei diesen Verbindungen namentlich die nachherige Behandlung der gefärbten Faser mit Metallsalzen, wodurch die bisher sehr beanstandete Lichtechtheit und auch die Waschechtheit bedeutend erhöht wird; Dioxynaphtalinabkömmlinge geben hierbei je nach der Natur des angewandten Metallsalzes häufig ganz verschieden gefärbte Lacke auf der Faser (vergl. die sogenannten Chromotrope, Färberzeitung II. S. 27).

Die Darstellung dieser Farbstoffe erfolgt nach der bekannten für fast alle Azofarbstoffe gültigen Methode durch Combination der betreffenden Tetrazoverbindungen mit Aminen, Phenolen resp. deren Derivaten in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit. Gelbe bis braune Farbstoffe werden hierbei aus Oxycarbonsäuren oder m-Diaminen erhalten, rothe im Allgemeinen aus Naphtylaminsulfosäuren, blaue und violette aus Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren erhalten. Durch gleichzeitige Kuppelung eines Diamins mit je einem Molecül einer Naphtol- und Naphtylaminsulfosäure etc. nach dem Verfahren des D. R. P. 39096 B. I. S. 474 entstehen Uebergangstöne. Nach diesem Gesichtspunkt wurden die nachstehenden Patente der Benzidin-, Tolidin-, Dianisidin- etc. Farbstoffe zu gruppiren versucht.

Begreiflicher Weise hat es nicht an zahlreichen Versuchen gefehlt, Farbstoffe von so wichtigen Eigenschaften aus anderen als den genannten Diaminen zu gewinnen, wofür sich bereits im ersten Bande verschiedene Beispiele finden. Eine fühlbare Concurrenz ist diesen Verbindungen indessen nur in den sogenannten Diaminfarbstoffen von Cassella erwachsen, welche auf analogem Wege aus Aethoxybenzidin dargestellt werden (vergl. D. R. P. 44209, 44770 ff.).

Aus anderen Basen werden Baumwollfarbstoffe nur in beschränktem Maasse fabricirt. Zu erwähnen sind hier die Derivate des p-Azoxanilins (St. Denis-Roth D. R. P. 44045), p-Phenylendiamins (Violettschwarz D. R. P. 42011), Diamidocarbazols (Carbazolgelb D.R.P. 46438) und des Diamidodiphenylharnstoffs (Salmroth D. R. P. 46737).

Auch über den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser liegen eine Anzahl Untersuchungen vor, welche die schon früher gemachte Beobachtung bestätigen, dass der Eintritt zweier substituirender Gruppen in die Orthostellung zur Diphenylbindung bei Benzidinderivaten das von anderen Azofarbstoffen abweichende Verhalten aufhebt (auch das m-Methylbenzidin, D. R. P. 54599, bildet keine Ausnahme von dieser Regel). Dagegen tritt der Charakter der Benzidinfarbstoffe wieder hervor, wenn die beiden Diphenylreste nur durch eine substituirende Gruppe in der Orthostellung mit einander verbunden sind (Benzidinsulfon, Diamidocarbazol, Diamidophenylenoxyd, Diamidodiphenylenketon im Gegensatz zu Benzidin-o-disulfosäure, -o-dicarbonsäure etc.). Tritt hier anscheinend eine gewisse Gesetzmässigkeit zu

Tage, so ist wieder in zahlreichen anderen Fällen eine Beziehung zwischen färberischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung durchaus nicht erkennbar. Die Fähigkeit von ungebeizter Baumwolle fixirt zu werden oder nicht ist kein principielles Unterscheidungsmerkmal, das etwa gestattet die Azofarbstoffe in zwei scharf getrennte Gruppen zu sondern. Die Unterschiede sind vielmehr gradueller Natur, mehr quantitativ als qualitativ. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass Azoderivate von ganz abweichender Zusammensetzung bisweilen die Eigenschaften der Benzidinfarbstoffe in einem Grade besitzen, der eine ähnliche Anwendung in der Färberei ermöglicht — so namentlich einige Derivate des Bismarckbrauns und Chrysoïdins, vergl. D. R. P. 46804, 47067, 51662, die aus diesem Grunde in diese Gruppe aufgenommen sind.

Vorallem kennen wir aber gegenwärtig bereits in fast allen Farbstoffkategorieen Substanzen, welche Baumwolle direct färben, so von den Di- und Triphenylmethanderivaten Pyrogallolbenzëin (Erdmann) und Rhodamin S, von aromatischen Basen Primulinderivate, verschiedene Farbstoffe aus der Gruppe der Safranine und Induline, die Diazoverbindung des Thioxylidins, Persulfocyan (Canarin) u. a. m., so dass die schon früher geäusserte Ansicht (B. I. S. 456), das Verhalten dieser Farbstoffe sei auf physikalische Ursachen zurückzuführen, neue Stützen gewonnen hat. Eine gemeinsame Eigenschaft all dieser chemisch so verschiedenartigen Substanzen dürfte wohl durch eine physikalische Untersuchung ihrer Lösungen zu Tage treten.

Die Anordnung der nachstehenden Patente ist folgende:

Darstellung gelber und brauner Farbstoffe aus:

D.R.P.			
44906.	Benzidin, Tolidin.	2 Mol. Oxytoluylsäure.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
44797.	„ „	1 Mol. Salicylsäure. 1 Mol. einer Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäure, m - Phenylendiamin, Resorcin etc.	
55798.	„ „	1 Mol. Oxytoluylsäure. 1 Mol. einer Naphtol-, Naphtylamin- oder Dioxynaphtalinsulfosäure, Resorcin, Phenol etc.	
52183.	....	Färbeverfahren für vorstehend beschriebene Farbstoffe.	
47235.	Tolidin.	1 Mol. Oxytoluylsäure. 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure.	K. Oehler.
42466.	Diamidostilbendisulfosäure.	2 Mol. Phenol oder Kresol und nachheriges Alkyliren.	A. Leonhardt & Co.

Patent	Ausgangsmaterial	Kombiniert mit	Firma
D. R. P. 52328.	Benzidin, Tolidin.	1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R. 1 Mol. Phenol und nachheriges Alkyliren.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.
44954. 49138.	Benzidin etc.	2 Mol. eines Chrysoïdins oder dessen Sulfosäuren.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
49139.	„	1 Mol. eines Chrysoïdins etc. 1 Mol. eines aromat. Amins oder Phenols, Naphtols etc.	
46804.	Amido- u. Amidoazosulfosäuren, Benzidinsulfosäuren etc.	Bismarckbraun.	
47067.	Amidoazonaphtalinsulfosäuren.		
47066.	Amido-, Amidoazoverbindungen, Benzidin.		
49950.	Benzidin etc.	1 Mol. eines Phenols oder Amins etc. 1 Mol. Bismarckbraun.	
51662.	m-Toluylendiaminsulfosäuren.	m-Phenylen-(Toluylen-)diamin.	K. Oehler.
P. A. O. 1176.	Sulfanilsäure etc.	Bismarckbraunsulfosäure.	
D. R. P. 46375.	Bismarckbraun.	m-Phenylendiamin.	Dr. H. Kupferberg.
46328. 46501.	Benzidin.	1 Mol. Salicylsäure. 1 Mol. Resorcin mit Sulfanilsäure combinirt.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.
P. A. L. 5179*.	„	2 Mol. des Farbstoffs aus Sulfanilsäure etc. und Resorcin.	A. Leonhardt & Co.
46252. 48528.	. . . .	Farbstoffe durch alkalische Reduction von p-Nitrotoluolsulfosäure.	

Darstellung rother und blauer Farbstoffe.

Patent	Ausgangsmaterial	Kombiniert mit	Firma
43169.	Benzidin, Tolidin.	1 Mol. alkylirte β-Naphtylaminsulfosäure.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

D.R.P. 43204.	Diamidodiphenoläther, Diamidostilben.	1 Mol. eines Amins oder Phenols etc.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
43125.	Benzidin, Tolidin.	1 Mol. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure. 1 Mol. eines Amins oder Phenols etc.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
47026.	Diamidostilben.	1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R. 1 Mol. einer β-Naphtylaminsulfosäure.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
46953.	Tolidin.	1 Mol. α-Naphtylamin-ε-disulfosäure. 1 Mol. β-Naphtylamin oder β-Naphtylaminsulfosäure.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
48074.	„	2 Mol. β-Naphtylaminmonosulfosäure F.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
46711.	Benzidin.	2 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure F.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
46623.	Benzidin, Tolidin etc.	1 Mol. β-Naphtylamin-δ-disulfosäure. 1 Mol. einer Naphtylaminsulfosäure.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
54084.	Benzidin.	1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure G. 1 Mol. Phenol und Alkyliren.	L. Cassella & Co.
P. A. C. 3327*.	„	1 Mol. Phenol. 1 Mol. β-Naphtol (auf der Faser).	L. Cassella & Co.
D.R.P. 55138.	Benzidin etc.	1 Mol. p-Amidobenzylsulfosäure. 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure.	Dahl & Co.

Rothe und blaue Farbstoffe.

43197.	Diamidostilben.	1 Mol. α-Naphtol-δ-disulfosäure. 1 Mol. Naphtol oder dessen Sulfosäure.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.
46971.	„	1 Mol. α-Naphtol-ε-disulfosäure. 1 Mol. Naphtol oder dessen Sulfosäuren.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.

D.R.P. 43493. 45342.	Benzidin, Tolidin etc.	1 Mol. α-Naphtol-δ-disulfosäure. 1 Mol. eines Amins oder Phenols etc.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.
47068.	" "	1 Mol. α-Naphtol-ε-disulfosäure. 1 Mol. einer α- oder β-Naphtolsulfosäure.	
47136.	" "	1 Mol. eines Amins, Phenols etc. oder Sulfosäuren. 1 Mol. α-Naphtol-ε-disulfosäure.	
44775.	Diamidodiphenoläther.	1 Mol. α-Naphtol-δ-disulfosäure. 1 Mol. einer α- oder β-Naphtolsulfosäure.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
P.A.B. 10485.	o-Dianisidin.	2 Mol. 1-3-α-Naphtolsulfosäure.	Badische Anilin- und Sodafabrik.
D.R.P. 52140. 53499.	Benzidin, Tolidin, o-Dianisidin.	2 Mol. 1-8-Dioxynaphtalin.	
53567.	Benzidin, Tolidin etc.	1 Mol. Dioxynaphtalinsulfosäure R, G oder S.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
56500.	Diamidoäthoxydiphenyl etc.	1 Mol. eines Amins, Phenols etc.	
55648.	Benzidin, Tolidin etc.	2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure.	L. Cassella & Co.
53799.	" "	2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
54662.	o-Diamidodiphensäure, Benzidinmonosulfosäure.	2 Mol. Benzoyl-1-8-Amidonaphtolsulfosäure.	Badische Anilin- und Sodafabrik.
49174*. 50463. 52858. 52873.	. . . .	Färbeverfahren für (blaue) Baumwollazofarbstoffe.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Darstellung von Azofarbstoffen aus:

D.R.P. 44779.	Benzidin (Tolidin) mono- und -disulfosäure.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
44784.	Tolidinsulfon und dessen Sulfosäuren.	

Patent	Gegenstand	Firma
D.R.P. 51497.	Benzidinsulfondisulfosäure.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
48709. 50140. 51570. 54154.	Diamidodiphenylen- (ditolylen-) oxyd.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
43100.	Benzidin-o-disulfosäure.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.
44209. 44770. 45827. 46134.	Aetherificirten Diamidooxydiphenylen und deren Sulfosäuren.	L. Cassella & Co.

Darstellung von Farbstoffen aus Methylbenzidinen etc.

Patent	Gegenstand	Firma
D.R.P. 52839.	Darstellung von Methylbenzidin aus Nitrobenzol und o-Toluidin.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. und Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.
53436.	Darstellung von Methylbenzidinsulfon und dessen Sulfosäuren.	
50983. 51361. 53494. 53986.	Darstellung von Farbstoffen aus Methylbenzidin etc.	
54112*.	Trennung von Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin.	Dr. R. Hirsch.
54599.	Darstellung rother Farbstoffe aus o-m-Tolidin, m-Methylbenzidin.	Badische Anilin- und Sodafabrik.

Darstellung von Farbstoffen aus Azoxyanilin und dessen Homologen sowie aus Reductionsproducten des Dinitrobenzils.

Patent	Firma
D.R.P. 44045. 44554. 51363. 54529. 54655. 56456. 44269. 45789.	A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl (Société anon. des matières color. et produits chim. de St. Denis).

Darstellung von Baumwollazofarbstoffen aus:

Patent	Gegenstand	Firma
D.R.P. 42011. 42814.	p-Phenylendiamin.	Badische Anilin- und Sodafabrik.
46438. P. A. F. 3884*.	Diamidocarbazol. (Färbeverfahren Fr. Bayer & Co.)	

Patent	Verbindung	Firma
D.R.P. 43524.	o-Diamidodiphensäure.	Badische Anilin- und Sodafabrik.
46737. 50852. 47902.	p-Diamidodiphenylharnstoffen.	
52596.	p-Diamidodiphenylenketoxim.	
55506.	p-Diamidodiphenoxylessigsäure.	
45371.	p-Diamidotolan.	Kalle & Co.
47301*.	Aethylenäther des p-Amidophenols.	Gesellschaft für chem. Industrie in Basel.
47762.	Aethylendiphenyldiamin.	
P.A. W.5138.	p-Diaminen- (Benzidin- etc.) und Diazoverbindungen.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.
D.R.P. 53282. 50783.	p-Diamidodibenzylbenzidin.	Dahl & Co.
43486. 44881. 49363.	Diamidoazodiphenylen etc.	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel.
51576.	Amidodiphenyldiazochlorid.	Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co.
52661*.	Amidooxydiphenyl.	Badische Anilin- und Sodafabrik.

No. 44906. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen des Diphenyls und Ditolyls auf die Oxytoluylsäure.

Zweiter Zusatz zu No. 31658 vom 14. Juni 1884.

Vom 24. Januar 1888 ab.
Ausgelegt d. 7. Mai 1888. — Ertheilt d. 22. August 1888.

In dem Patent No. 31658 sind zuerst gelbe, direct färbende Farbstoffe beschrieben worden, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins und Diamidodixylils auf Oxybenzoësäuren erhalten werden.

Diese Farbstoffe zeichnen sich vor allen anderen direct färbenden Azofarbstoffen durch ihre ausserordentlich grosse Lichtechtheit aus und haben daher in der Technik bereits eine bedeutende Verwendung gefunden.

Es hat sich nun gezeigt, dass zur Herstellung solcher lichtbeständigen gelben Azofarbstoffe nicht allein die Oxybenzoësäuren befähigt sind, sondern dass mit dem gleichen Effect auch deren Homologen angewendet werden können.

So wird z. B. ein sehr lichtechtes röthliches Gelb erhalten, wenn im Patent No. 31658 an Stelle der Salicylsäure m-Oxytoluylsäure (m-Cresotinsäure), d. i. diejenige Säure, welche man in der Literatur als Orthooxyparatoluylsäure (1. 2. 4.) bezeichnet, gesetzt wird.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen gelben, direct färbenden Farbstoffe ist das gleiche wie im Hauptpatent.

Darstellung des Farbstoffes aus Benzidin und m-Cresolcarbonsäure.

10 kg schwefelsaures Benzidin werden in 150 l Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit $2^1/_2$ kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 8—10 kg m-Oxytoluylsäure in 40 kg Natronhydrat und 250 l Wasser einlaufen gelassen.

Es entsteht ein dicker Brei, der abfiltrirt, neutral gewaschen und getrocknet wird.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Benzidin durch die äquivalente Menge Tolidin, so resultiren röthere, aber leichter lösliche Farbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung direct färbender gelber Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem Patent No. 31658 aufgeführten Oxybenzoësäuren die m-Oxytoluylsäure setzt.

No. 44797. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure.

Zusatz zu No. 31658.

Vom 23. April 1887 ab.
Ausgelegt d. 3. Mai 1888. — Ertheilt d. 15. August 1888.

Bei der Einwirkung von 1 Molecül Tetrazodiphenyl oder 1 Molecül Tetrazoditolyl auf eine alkalische Lösung von 1 Molecül Salicylsäure entsteht ein Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit den Phenolen

oder Aminen zu Azofarbstoffen zu combiniren.

Zur Darstellung dieses Körpers lässt man eine Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl aus 18,4 kg Benzidin bezw. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 kg Tolidin auf eine alkalische Lösung von 13,8 kg Salicylsäure in ca. 500 l Wasser einlaufen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Zwischenproduct in Form eines rothbraunen Niederschlages ab.

Letzterer dient direct zur Darstellung der in folgendem beschriebenen Azofarbstoffe, und wird in der Weise verarbeitet, dass man ihn in die alkalische Lösung der unten angeführten Naphtylaminsulfosäuren, Phenole oder Phenolsulfosäuren einträgt. Bei der Anwendung von Phenylendiamin geschieht jedoch die Combination in saurer Lösung.

Zur Darstellung der Farbstoffe kommen auf 18,4 kg Benzidin und 13,8 kg Salicylsäure zur Anwendung:

10,8 kg m-Phenylendiamin,
24,5 „ α-naphtylaminsulfosauresNatron,
24,5 „ β-naphtylaminsulfosauresNatron,
9,4 „ Phenol,
11,0 „ Resorcin,
24,6 „ α-naphtolsulfosaures Natron,
24,6 „ β - naphtolsulfosaures Natron (Bayer),
24,6 „ β - naphtolsulfosaures Natron (Schaeffer),
34,8 „ β - naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz),
38,8 kg β - naphtoldisulfosaures Natron (G-Salz).

Die weitere Verarbeitung der erhaltenen Azofarbstoffe geschieht in der Weise, dass man das Reactionsproduct zunächst etwa 12 Stunden stehen lässt, dann zum Kochen erhitzt und schliesslich den Farbstoff mit Kochsalz abscheidet, abfiltrirt, presst und trocknet.

Die Farbstoffe färben Baumwolle im Seifenbad direct, und zwar der aus m-Phenylendiamin braun, α-Naphtylaminsulfosäure gelbroth, β-Naphtylaminsulfosäure rothgelb, Phenol gelb, Resorcin gelbroth, α-Naphtolmonosulfosäure bläulich roth, β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) gelbroth, β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer) bräunlich roth, β-Naphtoldisulfosäure R braunroth, β-Naphtoldisulfosäure G braungelb.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Molecül Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl zunächst mit 1 Molecül Salicylsäure zu Zwischenproducten, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten, combinirt und dieselben dann mit 1 Molecül m-Phenylendiamin, α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, den bekannten α-Naphtolmonosulfosäuren, β - Naphtolmonosulfosäuren, β - Naphtoldisulfosäuren, β-Naphtoldisulfosäure G oder β-Naphtoldisulfosäure R zu Farbstoffen vereinigt.

No. 55798. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin bezw. Tolidin und o-Oxy-p-toluylsäure.

Vom 13. August 1889 ab.
Ausgelegt d. 24. Juli 1890. — Ertheilt d. 28. Januar 1891.

In den Patentschriften No. 31658 und 44906 sind gelbe, direct färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von 1 Molecül der Tetrazoverbindung von Benzidin und Tolidin auf 2 Molecüle Salicylsäure bezw. Cresolcarbonsäure erhalten werden. In der Patentschrift No. 44797 ist sodann gezeigt worden, dass sich die nach dem Patent No. 31658 zur Darstellung von substantiven Farbstoffen zum ersten Male angewendete Salicylsäure vortheilhaft zur Darstellung sogenannter gemischter Farbstoffe verwenden lässt, wenn man 1 Molecül derselben nur mit 1 Molecül Tetrazodiphenylchlorid bezw.

Tetrazoditolylchlorid kuppelt und das so gebildete Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält, mit irgend einem Farbstoffcomponenten verbindet.

Wie die Salicylsäure verhält sich nun auch das nach dem Patent No. 44906 zur Darstellung gelber, direct färbender Farbstoffe verwendete nächst höhere Homologe derselben, die o-Oxy-p-toluylsäure (COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4). 1 Molecül einer Tetrazoverbindung giebt mit 1 Molecül derselben sog. Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und befähigt sind, sich mit Farbstoffcomponenten unter Bildung sogenannter gemischter Farbstoffe zu vereinigen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist das des Patentes No. 44797.

Die Zwischenproducte erhält man durch Einlaufenlassen der berechneten Menge o-Oxy-p-toluylsäure in eine essigsaure Lösung der Tetrazoverbindung und Neutralisiren mit Soda.

Die Farbstoffe selbst erhält man auf die übliche Weise, indem man das Zwischenproduct in eine essigsaure Lösung der Amine und alkalische Lösung der Phenole einträgt und erstere nach 12 stündigem Stehen und Erwärmen auf 80° mit Alkali alkalisch macht.

Die so zu erhaltenden Farbstoffe zeichnen sich, entsprechend den gemischten Salicylsäurefarbstoffen durch grosse Echtheit gegen Licht und Walke aus.

Im Folgenden findet sich allein die Charakterisirung der neuen Farbstoffe, indem das Verfahren zur Darstellung derselben genau das des Patentes No. 44797 ist.

	Benzidin + 1 Molecül o-Oxy-p-toluylsäure	Tolidin + 1 Molecül o-Oxy-p-toluylsäure
Sulfanilsäure	rothstichig gelb	rothstichig gelb
Diphenylaminsulfosäure	rothgelb	rothgelb
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria)	gelbroth	gelbroth
α - Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	gelbroth	gelbroth
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner)	roth	roth
β - Naphtylamindisulfosäure R	roth	roth
Phenol	gelb	gelb
Resorcin	gelbroth	gelbroth
Resorcylsäure	gelbroth	gelbroth
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria & Laurent)	braunroth	braunroth
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf'sche und die des Patentes No. 45776)	braunroth	braunroth
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	gelbroth	gelbroth
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer u. F-Säure)	braunroth	braunroth
β - Naphtoldisulfosäure (F-Säure)	braunroth	braunroth
β-Naphtoldisulfosäure (R und G)	gelbroth	gelbroth
α - Naphtolcarbonsäure	braunroth	braunroth
$\beta_1 = \beta_1$ - Dioxynaphtalin	braun	braun
$\alpha_1 - \beta_1$ - Dioxynaphtalin	braun	braun
$\beta_1 = \beta_1$ - Dioxynaphtalinsulfosäure	braun	braun
Dioxynaphtalinsulfosäure aus R-Salz	braun	braun

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber bis braunrother gemischter Diazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle von Salicylsäure in dem Verfahren des Patentes No. 44797 hier 1 Molecül o-Oxy-p-toluylsäure auf 1 Molecül Tetrazodiphenylchlorid oder Tetrazoditolylchlorid zur Darstellung sogenannter Zwischenproducte einwirken lässt und dieselben dann mit den folgenden Farbstoffcomponenten combinirt.

m-Sulfanilsäure,
Diphenylaminsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner),
β-Naphtylamindisulfosäure R.,

Phenol,
Resorcin,
Resorcylsäure,
α - Naphtolmonosulfosäure (Piria & Laurent),
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf'sche und die des Patentes No. 45776),
β - Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer, Bayer und F-Säure),
β-Naphtoldisulfosäure (R-, G- und F-Säure),
α-Naphtolcarbonsäure,
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin,
$\alpha_1 - \beta_1$-Dioxynaphtalin (unter Benutzung des durch Patent No. 49979 geschützten Verfahrens),
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure,
Dioxynaphtalinsulfosäure aus R-Salz.

No. 52183. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zum Drucken und Färben mit gemischten Salicylsäure- bezw. Kresolcarbonsäure-Tetrazofarbstoffen.

Vom 16. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 24. October 1889. — Ertheilt d. 23. April 1890.

Es ist bekannt, dass sich die im Handel unter den Namen „Chrysamine“ und „Carbazolgelb“ bekannten Farbstoffe mit Chromsalzen seifenecht drucken und färben lassen.

Diese Farbstoffe werden durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Diaminen auf 2 Molecüle Salicylsäure erhalten und verdanken ihr auffallendes Verhalten beim Drucken mit Chromsalzen und dergl. den in ihnen enthaltenen 2 Molecülen Salicylsäure, indem die Orthostellung der in denselben enthaltenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu einander sie befähigt, mit Chrom einen festen, beständigen Lack zu bilden.

Dagegen ist bis jetzt von keinem direct färbenden Farbstoff, welcher in seinem Farbstoffmolecül weniger als 2 Molecüle Salicylsäure enthält, bekannt, dass er in der gleichen Weise mit Chromsalzen echt gedruckt werden kann.

Wir haben nun die interessante und technisch sehr wichtige Beobachtung gemacht, dass es unter den sogenannten gemischten Salicylsäurefarbstoffen, wie solche sich durch Einwirkung von je 1 Molecül der Tetrazoverbindungen der Paradiamine: Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther zunächst auf je 1 Molecül Salicylsäure oder Cresolcarbonsäure und sodann auf je 1 Molecül eines Amins, Phenols und deren Sulfosäuren erhalten lassen, eine Gruppe von Farbstoffen giebt, welche sich in ganz derselben Weise wie oben für die Producte aus 2 Molecülen Salicylsäure angegeben, echt fixiren lassen.

Da der technische Effect der mit 2 Molecülen Salicylsäure hergestellten direct färbenden Farbstoffe beim Drucken mit Chromsalzen, wie schon erwähnt, darin besteht, dass diese Farbstoffe mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden im Stande sind, so liess sich erwarten, dass dieses Verfahren, auf die gemischten Salicylsäurefarbstoffe übertragen, speciell bei denjenigen Producten von Effect sein musste, welche schwer löslich sind und durch Einwirkung der Zwischenproducte auf Amide und Phenole, welche keine Sulfogruppe enthalten, bezw. auf die Sulfosäuren der Amide entstehen.

Es hat sich jedoch ergeben, dass gerade diese Producte für das vorliegende Verfahren wenig werthvoll sind, und dass ein technischer Effect speciell bei leicht löslichen Farbstoffen, welche sich von den Sulfosäuren der Naphtole ableiten, erzielt wird.

Diese Farbstoffe lassen sich nach unserm unten angegebenen Verfahren vollständig seifenecht färben und drucken, und es werden so diese wichtigen direct färbenden Farbstoffe, welche bisher für den Zeugdruck und für das Färben von mit Chrom gebeizter Wolle werthlos geworden sind, da sie nicht genügend echt fixirt werden konnten, auch diesen Gebieten zugänglich gemacht.

Das Verfahren zum Drucken mit diesen gemischten Salicylsäurefarbstoffen besteht im Allgemeinen darin, dass man zur fertigen Druckpaste essigsaures Chrom oder ein anderes zum Druck verwendbares Chromsalz hinzufügt und dämpft.

Es bildet sich hierbei der Chromlack dieser Farbstoffe, der von allen bisher bekannten Lacken dieser Farbstoffe der einzige ist, welcher kochender Seife widersteht.

Avivirt man dann, so wäscht sich die Chromverbindung des überschüssigen Farbstoffes vollständig herunter, und es besitzt dieser Farbstoff nicht mehr die Eigenschaft, vom Weiss angezogen zu werden, eine Eigenschaft der anderen Farbstofflacke, welche deren Verwendung zu Druckzwecken bisher unmöglich machte.

Beispiel: Man verwendet als Druckfarbe 80 Theile neutrale Verdickung, 5 bis 15 Theile (je nach der gewünschten Nüance) von einem der oben erwähnten Farbstoffe, welche übrigens am besten in 10 proc. Paste angewendet werden, und ca. 10—20 ccm essigsaures Chrom von 13° B. (spec. Gew. 1,097), dämpft und avivirt stark.

Um mit Chrom vorgebeizte Wolle mit diesen Farbstoffen echt zu färben, verfährt man am besten in der Weise, dass man die auf übliche Weise mit essigsaurem Chrom präparirte Wolle in schwach essigsaurem Bade 1 Stunde lang kocht.

Weniger vortheilhaft ist es, die auf gewöhnliche Weise mit diesen gemischten Salicylsäurefarbstoffen gefärbte Wolle nachträglich mit einem Chromsalz zu behandeln; in diesem Falle verfährt man in der Weise, dass man die gefärbte Wolle 1/2 Stunde mit einer Lösung kocht, welche dreimal soviel saures chromsaures Kali enthält, als Wolle angewendet wurde.

Die so behandelte Wolle ist jetzt echt gegen heisses Wasser, Licht und Walke.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken und Färben von gemischten Salicylsäure- bezw. Kresolcarbonsäurefarbstoffen, darin bestehend, dass man diese Farbstoffe, unter welchen die Combinationen von je 1 Molecül der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther mit je 1 Molecül Salicylsäure und m-Kresolcarbonsäure und je 1 Molecül der folgenden Naphtolsulfosäuren: α-Naphtolmonosulfosäure (Piria & Clève-Witt), α-Naphtoldisulfosäure (Berliner & Schöllkopf), β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer, Bayer, F-Säure), β-Naphtoldisulfosäure (R-, G-, F-Säure) zu verstehen sind, in neutraler Verbindung unter Zusatz eines Chromsalzes druckt oder mit ihnen mit Chrom vorgebeizte Wolle färbt, oder die auf bekannte Weise mit ihnen gefärbte Wolle nachträglich mit einer Lösung eines Chromsalzes behandelt.

Fr. P. 195182. Vergl. auch die ausländischen Patente zu D. R. P. 50463.

Durch die nachträgliche Bildung eines Chromlacks auf der Faser verlieren die Azofarbstoffe, welche o-Oxycarbonsäuren enthalten, die unangenehme Eigenschaft abzufärben, „zu bluten“, vollständig. Das Verfahren wird mit Erfolg angewendet beim Färben von Tuchbraun röthlich (Benzidin + Salicylsäure + α-Naphtolsulfosäure), Tuchbraun gelblich (Benzidin + Salicylsäure + β-β-Dioxynaphtalin), Tuchorange (Benzidin + Salicylsäure + Resorcin) u. a.

No. 47235. Kl. 22. K. OEHLER in OFFENBACH a. M.

Verfahren zur Darstellung orangefarbener Azofarbstoffe.

Vom 25. April 1888 ab.

Ausgelegt d. 2. August 1888. — Ertheilt d. 20. März 1889.

Die unter der Bezeichnung Kresotinsäure bekannten Oxytolylsäuren, welche am besten aus den isomeren Kresolen mit Hülfe der Kolbe'schen oder Schmitt'schen Methode dargestellt werden können, sind bislang zur Erzeugung werthvoller Azofarbstoffe nur in geringem Maasse nutzbar gemacht worden. Durch die vorliegende Erfindung wird eine derartige Verwerthung der Kresolcarbonsäuren in grösserem Umfange ermöglicht.

Ein Molecül der Kresolcarbonsäuren lässt sich mit der Tetrazoverbindung des Tolidins zu einem sogenannten Zwischenproducte vereinigen, welches bei weiterer Einwirkung von Toluylendiaminsulfosäure neue technisch brauchbare Azofarbstoffe liefert. Diese Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen Seifenbade ohne Beizen orange.

Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermassen:

21,2 kg Tolidin werden in 500 kg Wasser und 48 kg Salzsäure (20° B.) gelöst. Die Lösung wird bei 0° mit einer Auflösung von 28 kg Natriumnitrit in 150 kg Wasser versetzt. Lässt man diese Tetrazoditolylchlorid enthaltende Flüssigkeit in eine Auflösung von 15,2 kg o-Kresolcarbonsäure und 20 kg calcinirte Soda in 300 kg Wasser einlaufen, so entsteht das Zwischenproduct, welches sich allmählich als eine braune gallertartige Masse ausscheidet; ist die Bildung desselben vollendet, so fügt man eine Auflösung von 20,2 kg Toluylendiaminsulfosäure und 6 kg Soda in 300 kg Wasser hinzu, rührt die Mischung 24 Stunden lang durch, erhitzt sie dann zum Kochen, salzt den Farbstoff aus und trocknet ihn nach dem Filtriren und Abpressen. Derselbe färbt Baumwolle im alkalischen Seifenbade orange.

Wendet man in dem vorbeschriebenen Verfahren an Stelle der o-Kresolcarbonsäure die gleiche Menge m-Kresolcarbonsäure (γ-Kresotinsäure, Beilstein's Handbuch, S. 1459) an, so erhält man ebenfalls einen orange Farbstoff, der dem ersten sehr ähnlich ist. Das Zwischenproduct aus Tetrazoditolylchlorid und m-Kresolcarbonsäure ist unlöslich in Wasser und von rothbrauner Farbe.

Die neuen Farbstoffe lösen sich mässig leicht in kaltem Wasser; diese Lösungen werden durch verdünnte Säuren braun gefällt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit violettrother Farbe.

Patent-Anspruch:

Darstellung orangefarbener Azofarbstoffe nach dem in dem Patente No. 31658 und dessen Zusatzpatent No. 44797 geschützten, aber in der Weise abgeänderten Verfahren, dass Tetrazoditolyl, anstatt — wie im Patent No. 44797 — mit 1 Molecül Salicylsäure, mit 1 Molecül o-Kresolcarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1:2:3$) oder 1 Molecül m-Kresolcarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1:3:4$) combinirt wird und als zweiter Component anstatt der im Patent No. 44797 genannten Amine Toluylendiaminsulfosäure benutzt wird.

Gegen die ursprüngliche Patentanmeldung stark verändert.

A. P. 396294, Farbstoff aus Tolidin (Benzidin), Kresolcarbonsäure und Salicylsäure, 396634, Farbstoff aus Tolidin (Benzidin) und Toluylendiaminsulfosäure (Chr. Rudolph und B. Priebs A. to K. Oehler). E. P. 1888 No. 7997.

Ein anscheinend aus Benzidin, o-Kresolcarbonsäure und Toluylendiaminsulfosäure dargestellter Farbstoff kommt als „Toluylenorange" in den Handel und wird zur Herstellung von Chamoisböden auf geklotzter Baumwolle empfohlen. Kallab., Mitth. d. technolog. Gewerbe-Museums zu Wien 1888 S. 114.

No. 42466. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM i. H.

Verfahren zur Ueberführung gewisser nach Patent No. 38735 erhältlicher Farbstoffe in gegen Alkalien beständige Farbstoffe.

Zweiter Zusatz zu No. 38735 vom 29. Januar 1886.

Vom 16. November 1886 ab.

Gewisse Farbstoffcombinationen von Tetrazosulfosäuren mit Phenolen leiden unter dem Mangel, dass die damit gefärbte Faser, speciell die Baumwolle, beim Seifen bezw. bei Behandlung mit schwachen Alkalien einen Farbenumschlag zeigt, z. B. der Farbstoff aus Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol bezw. Kresol (Patent No. 38735). In gleicher Weise zeigt das gelbfärbende Condensationsproduct, welches aus Paranitrotoluolsulfosäure durch Behandeln mit alkalischer Lauge entsteht und durch Reduction in Diamidostilbendisulfosäure übergeht (Patent No. 38735), bei seiner Ausfärbung auf Baumwolle, mit

Seife oder schwachen Alkalien behandelt, die Umwandlung der gelben Farbe in Roth.

Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe beruht, soweit sie aus Phenolen erhalten werden, auf deren Fähigkeit, basische Salze zu bilden. Diese Salze erzeugen sich beim Behandeln der gefärbten Baumwolle mit Seife oder Alkalien auf der Faser selbst. Indem man nun die Phenolbestandtheile solcher Farbstoffe alkylirt, gelangt man zu neuen Farbstoffen, welche nunmehr genügend echt für die Anwendung in der Färberei und Druckerei sind.

Bei dem oben aufgeführten Condensationsproduct gelangt man zum gleich guten Resultat, indem man dasselbe einer Behandlung mit Chlor, Brom oder Salpetersäure unterwirft.

Als Beispiel für das neue Verfahren dienen die folgenden Vorschriften:

1. 6,2 kg des aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol erhaltenen Farbstoffes werden mit 2,5 kg 30 proc. Lauge, 3 kg Benzylchlorid und 10 l Sprit mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wird der Spiritus abdestillirt und unveränderter Phenolfarbstoff mit heissem alkalischem Wasser entfernt. Auf dem Filter bleibt der gebildete, gegen Seife und Alkali unempfindliche benzylirte Farbstoff.

2. 6 kg des Farbstoffes aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol werden mit 30 l Wasser, 2,5 Lauge von 30 % und 6 kg Bromäthyl im eisernen Autoclaven 8 Stunden auf 70—80° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Oeffnen des Autoclaven filtrirt man den äthylirten Farbstoff ab und befreit ihn vom unveränderten Phenolfarbstoff durch Waschen mit alkalischem verdünntem Salzwasser.

Das Aethyliren lässt sich auch mittelst äthylschwefelsauren Natrons in spirituoser Lösung bei 140—150° bewirken. Die Isolirung des äthylirten Farbstoffes ist im Uebrigen ganz analog.

3. 10 kg des aus Paranitrotoluolsulfosäure mittelst Natronlauge gewonnenen rothen Condensationsproductes werden mit 100 l Wasser und 9 kg Salpetersäure von 40° B. mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Man macht hierauf alkalisch und salzt den nitrirten Farbstoff aus.

4. 40 kg des unter 3. erwähnten Condensationsproductes werden in ca. 100 l Wasser fein vertheilt und mit einer Lösung von ca. 5 kg Brom in ca. 15 kg Lauge von 30 % Natron versetzt. Hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert, bis Bromgeruch auftritt. Man lässt die Reaction in der Kälte sich vollenden, was durch Proben mit Sodalösung auf mit dem Reactionsproduct gefärbter Baumwolle constatirt werden kann, neutralisirt mit Soda und salzt den erhaltenen Farbstoff aus.

5. 10 kg des unter 3. erwähnten Condensationsproductes werden in ca. 100 l Wasser fein vertheilt und mit ca. 9 kg festem käuflichem Chlorkalk versetzt. Man fügt dann ca. 17 kg Salzsäure von 21° B. zu, bis sauere Reaction eintritt, lässt zur Vollendung der Reaction längere Zeit in der Kälte stehen, neutralisirt mit Soda, filtrirt und salzt den gebildeten Farbstoff aus.

Die Erfinder bemerken hierbei, dass sie sich bei diesen Vorschriften nicht an Mengen, Concentrations- und Temperaturverhältnisse binden, sie geben nur Beispiele für Ausführung des Verfahrens.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Ueberführung von Farbstoffen, welchen die Eigenschaft zukommt, bei der Behandlung mit Alkalien einen Farbenumschlag zu zeigen, in echte, welche diese Eigenschaft nicht mehr besitzen, angewendet auf folgende Substanzen:

a) Combination von Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol oder Kresol;
b) Condensationsproduct aus Paranitrotoluolsulfosäure mittelst alkalischer Lauge erhalten,

indem man diese Substanzen, soweit unter a) verzeichnet, alkylirt, soweit unter b) verzeichnet, einer Behandlung mit Brom, Chlor oder Salpetersäure unterwirft.

Der nach a) dargestellte Farbstoff kommt unter der Bezeichnung „Chrysophenin" in den Handel. Das Ausfärben ungebeizter Baumwolle geschieht mit 20 % Kochsalz. Der Ton entspricht dem des Chrysamin R (Tolidin + 2-Salicylsäure), dem gegenüber er den Vorzug grösserer Beständigkeit gegen Alkalien besitzt.

No. 52328. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von orangegelben Farbstoffen.

Siebenter Zusatz zu No. 28753 vom 27. Februar 1884.

Vom 1. November 1889 ab.

Ausgelegt d. 30. December 1889. — Ertheilt d. 7. Mai 1890.

Der orangegelbe Farbstoff Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + Phenol, dessen Darstellung in dem Beispiel 3. des Patentes No. 41095 beschrieben ist, hat die Eigenschaft, dass seine Nüance durch Alkalien verändert wird. Diesen beim Färben störenden Uebelstand kann man beseitigen, wenn man die freie Hydroxylgruppe des im Farbstoff enthaltenen Phenolrestes alkylirt.

Beispiel: 65 kg des oben erwähnten Farbstoffes werden in 250 l Wasser unter Zusatz von 12 kg Natronlauge von 40° B. und 5 kg Soda aufgelöst und nach Zusatz von 250 l Alkohol und 15 kg Bromäthyl 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt. Hierauf destillirt man den Alkohol ab und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Kochsalz aus. Der Farbstoff wird sodann abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt mit Glaubersalz und Seife Baumwolle direct lebhaft orange, und wird diese Farbe durch Alkalien nicht verändert.

Wird an Stelle des Benzidinfarbstoffes der homologe, aus Tolidin hergestellte, ebenfalls in dem Patent No. 41095 angeführte Farbstoff in der obigen Weise alkylirt, so erhält man ebenfalls einen orangegelben, gegen Alkalien beständigen Farbstoff, dessen Nüance etwas röthlicher ist als die des eben beschriebenen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von orangegelben, gegen Alkalien beständigen Farbstoffen, darin bestehend, dass man die nach Patent No. 41095 (3. Zusatz zum Patent No. 28753) herstellbaren orangegelben Farbstoffe:

Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + Phenol und

Tolidin + β - Naphtylamindisulfosäure R + Phenol alkylirt.

E. P. 1889 No. 17957. Fr. P. 160722.
Im Handel: Congoorange.

No. 44954. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin.

Vom 10. November 1887 ab.

Ausgelegt d. 9. April 1888. — Ertheilt d. 29. August 1888.

Im Patent No. 22714 ist gezeigt worden, dass die im Handel unter dem Namen Chrysoïdin bekannten Farbstoffe sich mit den Diazoverbindungen der Amide und deren Sulfosäuren zu gelben bis gelbrothen Farbstoffen verbinden, welche Baumwolle nur unter Verbindung von Tannin und Brechweinstein, Wolle jedoch nur in saurem Bade färben.

Es hat sich nun gezeigt, dass bei der Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Paradiamine auf die Chrysoïdine ebenfalls gelbe bis gelbrothe Producte entstehen, welche jedoch die interessante Eigenthümlichkeit zeigen, Baumwolle ohne Beize, Wolle im alkalischen, neutralen oder sauren Bade zu färben.

Technisch brauchbare Resultate sind bis jetzt erzielt worden mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins

des Diamidostilbens und des Paraphenylendiamins und deren Sulfosäuren.

Während diese Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der freien Basen im Wasser unlöslich sind, aber durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden, erzielt man bei Anwendung der Sulfo- und Carbonsäuren dieser Diamine direct in Wasser lösliche Farbstoffe.

Als Beispiele der Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

10 kg des aus Diazobenzolchlorid und Metaphenylendiamin entstandenen Chrysoïdins werden in Wasser gelöst und mit einer aus 9 kg Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenyllösung versetzt. Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich nun ein in Wasser unlöslicher, rothbrauner Farbstoff ab, welcher abfiltrirt, getrocknet und durch Eintragen des absolut trockenen Productes in rauchende Schwefelsäure sulfurirt und dadurch wasserlöslich gemacht wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gelben und braunen, direct färbenden Azofarbstoffen, durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen sowohl von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, als auch von dem in den Patenten No. 38735 und 39756 beschriebenen Diamidostilben und der Diamidostilbendisulfosäure, gemäss den dort angegebenen Methoden, auf die im Handel unter dem Namen Chrysoïdine bekannten Farbstoffe, wobei unter Chrysoïdinen folgende Combinationen verstanden sind:

Anilin + m-Phenylendiamin,
Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin,
α-Naphtylaminsulfosäure + m-Phenylendiamin,
β-Naphtylaminsulfosäure + m-Phenylendiamin.

Fr. P. 187379.

No. 49138. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. IN ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin.

Zusatz zu No. 44954.

Vom 23. November 1888 ab.
Ausgelegt d. 23. Mai 1889. — Ertheilt d. 28. August 1889.

In dem Patent No. 44954 sind direct ziehende, gelb- bis rothbraun färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf die im Handel unter dem Namen „Chrysoïdin“ bekannten Farbstoffe erhalten werden.

Im Anspruch des Hauptpatentes ist speciell nur auf diejenigen Chrysoïdine Bezug genommen, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Anilin, Sulfanilsäure, α- und β-Naphtylaminsulfosäure auf m-Phenylendiamin entstehen.

Dieselben Resultate werden auch mit Hülfe der übrigen bekannten Chrysoïdine erhalten, und zwar sowohl mit denjenigen, welche mit den Homologen und Isomeren der oben genannten vier Diazoverbindungen und m-Phenylendiamin entstehen, als auch mit denjenigen, welche sich aus Diazoverbindungen und den dem m-Phenylendiamin homologen Toluylendiaminen bilden.

10 kg des aus Diazobenzolchlorid und m-Toluylendiamin entstandenen Chrysoïdins werden in Wasser gelöst und mit einer aus 9 kg Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenylchloridlösung versetzt.

Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich ein in Wasser unlöslicher rothbrauner Niederschlag ab, welcher, abfiltrirt und getrocknet, durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure wasserlöslich gemacht wird.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Patent No. 44954 geschützten Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren auf die dort speciell genannten Chrysoïdine hier die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Diamidostilbendisulfosäure auf die folgenden Chrysoïdine einwirken lässt:

Chrysoïdin aus:
Toluidin + m-Phenylendiamin,
Xylidin + m-Phenylendiamin,
Cumidin + m-Phenylendiamin,
Toluidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Xylidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Cumidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Amidophenoläther + m-Phenylendiamin,
α-Naphtylamin + m-Phenylendiamin,
β-Naphtylamin + m-Phenylendiamin,
Anilin + m-Toluylendiamin,
Toluidin + m-Toluylendiamin.
Xylidin + m-Toluylendiamin,
Cumidin + m-Toluylendiamin,
Sulfanilsäure + m-Toluylendiamin,
Toluidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Xylidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Cumidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Amidophenoläther + m-Toluylendiamin,
α-Naphtylamin + m-Toluylendiamin,
β-Naphtylamin + m-Toluylendiamin,
α-Naphtylaminsulfosäure + m-Toluylendiamin,
β-Naphtylaminsulfosäure + m-Toluylendiamin.

No. 49139. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis braunrothen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin.

Zweiter Zusatz zu No. 44954.

Vom 6. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 16. Mai 1889. — Ertheilt d. 28. August 1889.

In dem Patent No. 44954 und dessen Zusatzpatent No. 49138 sind gelb- bis rothbraune, direct ziehende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination von Tetrazoverbindungen der Paradiamine mit den im Handel unter dem Namen „Chrysoïdin" bekannten Farbstoffen entstehen.

Die Tetrazoverbindungen lassen sich auch mit 1 Molecül Chrysoïdin zu sogenannten Zwischenproducten vereinigen, welche durch die eine noch freie Diazogruppe befähigt sind, sich mit 1 Molecül eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu direct ziehenden Farbstoffen zu verbinden.

Dieses Verfahren, mit dessen Hülfe die verschiedensten Nüancen von gelbbraun bis rothbraun und violett erzielt werden, kann jedoch vortheilhafter in der Weise umgeändert werden, dass man zunächst die Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren mit den Tetrazoverbindungen zu Zwischenproducten vereinigt und dieselben dann auf 1 Molecül der im Handel unter dem Namen „Chrysoïdine" bekannten Farbstoffe einwirken lässt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen, gelb- bis rothbraunen und violetten, direct färbenden Azofarbstoffe ist im allgemeinen folgendes:

Die mit den Tetrazoverbindungen und 1 Molecül eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebildeten Zwischenproducte werden mit einem Ueberschuss einer wässerigen Lösung eines Chrysoïdins versetzt und das durch Soda alkalisch gemachte Gemisch aufgekocht.

Zur Entfernung des nicht in Reaction getretenen Chrysoïdins wird angesäuert und die abgeschiedene Farbstoffsäure entweder

abfiltrirt, dann in Alkali aufgelöst, ausgesalzen etc., oder nach dem Abfiltriren und Trocknen mit einer entsprechenden Menge Alkali vermengt.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von Zwischenproducten herleiten, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe und als zweiten Componenten kein Chrysoïdin, welches eine Sulfogruppe besitzt, enthalten, sind in Wasser unlöslich und können durch Sulfuriren auf bekannte Weise wasserlöslich gemacht werden.

Folgende Beispiele zeigen die genaue Darstellungsweise der neuen Azofarbstoffe:

Ia. Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. α - Naphtolmonosulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin.

Eine auf bekannte Weise erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung von 10 kg Nitritgehalt wird in eine schwach essigsauer gehaltene Lösung von 16 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen, das nach kurzer Zeit gebildete Zwischenproduct zu einer Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 %) in 100 l Wasser gelöst, gegeben und das Gemisch nach Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaction aufgekocht.

Um den gebildeten Farbstoff von dem überschüssigen, nicht in Reaction getretenen, durch das Kochen mit Soda ausgefällten Chrysoïdin zu trennen, wird filtrirt und der neue Farbstoff durch Aussalzen auf bekannte Weise isolirt.

In diesem Beispiel kann zur Erzielung ähnlicher Farbstoffe die α-Naphtolmonosulfosäure durch eines der unten aufgeführten Phenole ersetzt werden. Leichter lösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Beispiel ein eine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin zur Verwendung gelangt.

In diesem Falle verfährt man zur Darstellung der Farbstoffe in folgender Weise:

Ib. Das oben beschriebene Zwischenproduct von Benzidin und α-Naphtolmonosulfosäure wird in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 16 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen, das nach kurzer Zeit gebildete Zwischenproduct zu einer Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 %), in 100 l Wasser gelöst, gegeben und das Gemisch nach Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaction aufgekocht.

Um den gebildeten Farbstoff von dem überschüssigen, nicht in Reaction getretenen, durch das Kochen mit Soda ausgefällten Chrysoïdin zu trennen, wird filtrirt und der neue Farbstoff durch Aussalzen auf bekannte Weise isolirt.

In diesem Beispiel kann zur Erzielung ähnlicher Farbstoffe die α-Naphtolmonosulfosäure durch eines der unten aufgeführten Phenole ersetzt werden. Leichter lösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Beispiel ein eine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin zur Verwendung gelangt.

In diesem Falle verfährt man zur Darstellung der Farbstoffe in folgender Weise:

Ic. Das oben beschriebene Zwischenproduct von Benzidin und α-Naphtolmonosulfosäure wird in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg Chrysoïdin eingetragen, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration auf bekannte Weise durch Aussalzen erhalten.

Das Benzidin kann durch eine äquivalente Menge Tolidin oder Diamidodiphenoläther ersetzt werden.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure . .	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure . .	braun	braun	braunviolett
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	braunroth	braun	violett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	braunroth	braun	violett

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. α-Naphthionsäure + 1 Mol. Chrysoïdin.

Eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Tetrazoditolylchlorid wird in eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphthionsäure eingetragen und das nach einigem Stehen gebildete Zwischenproduct zu einer Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 %),

in 100 l Wasser gelöst, gegeben, mit Soda alkalisch gemacht und aufgekocht.

Der so erhaltene lösliche Farbstoff wird heiss filtrirt, er scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Kryställchen ab.

In diesem Beispiel können in der verschiedensten Weise zur Erzielung verschiedener Nüancen die einzelnen Componenten ersetzt werden: für Tolidin, Benzidin, Dianisidin und für α-Naphthionsäure die unten aufgeführten Amidosäuren.

Leichter lösliche Producte werden erhalten, wenn ein eine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin in obigem Beispiel zur Verwendung gelangt.

In diesem Falle ist das Verfahren wie im Beispiel Ib.

Das gebildete Zwischenproduct wird in eine alkalische Lösung des Chrysoïdins eingetragen und nach dem Aufkochen, Filtriren etc. auf bekannte Weise durch Aussalzen isolirt.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. Sulfanilsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphthionsäure	gelbroth	roth	braun
1 „ β-Naphthionsäure	gelbroth	roth	braun
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure	gelbroth	roth	braunroth
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure	gelbroth	roth	braunroth

Unlösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn bei Verwendung der oben angeführten Tetrazoverbindungen dieselben zur Darstellung von Zwischenproducten auf keine Sulfo- oder Carboxylgruppen enthaltende Amine und Phenole einwirken und dann zur Bildung des Farbstoffes mit einem keine Sulfogruppe enthaltenden Chrysoïdin combinirt werden. Diese in Wasser unlöslichen Producte können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Schwer lösliche Farbstoffe dagegen erhält man, wenn auf die oben genannten Zwischenproducte Sulfogruppen enthaltende Chrysoïdine zur Verwendung gelangen.

III. Farbstoff aus Dianisidin + 1 Mol. Naphtylamin + 1 Mol. Chrysoïdin.

In eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Diamidodiphenoläther wird eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen, das Gemisch zur schnelleren Bildung des Zwischenproductes durch Hinzugeben von essigsaurem Natron essigsauer gemacht und nach 1stündigem Stehen in eine Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 %) in 100 l Wasser gegeben. Es wird alkalisch gemacht und aufgekocht. Durch Ansäuern und Abfiltriren erhält man den spritlöslichen Farbstoff, der nach sorgfältigem Trocknen auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht wird.

In diesem Beispiel kann der Diamidodiphenoläther durch Benzidin, Tolidin, das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine und Phenole ersetzt werden.

Man erhält so folgende sulfurirte Farbstoffe:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Dianisidin + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. α-Naphtylamin	rothbraun	rothbraun	braun
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	rothbraun	braun
1 „ Phenol	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtol	braun	braun	braunviolett

Leicht lösliche, gelbbraune bis rothbraune und violette Farbstoffe werden erhalten, wenn an Stelle der bis jetzt verwendeten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, die Sulfosäuren von Paradiaminen angewendet werden.

In diesem Falle führen auch diejenigen Zwischenproducte, welche mit Aminen und Phenolen, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, erhalten werden, direct zu löslichen Producten.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist dasselbe, wie in den obigen Beispielen ausführlich beschrieben ist.

IV. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin + 1 Mol. Chrysoïdin.

Zu der 10 kg Nitritgehalt entsprechenden Tetrazoverbindung von Benzidindisulfosäure werden 10 kg einer salzsauren Lösung von α-Naphtylamin gegeben, das Gemisch durch essigsaures Natron essigsauer gemacht und das gebildete Zwischenproduct in eine Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 %) in 100 l Wasser eingetragen.

Es wird, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration durch Aussalzen erhalten.

Zur Erzielung desselben Effectes kann in diesem Beispiel die Tetrazoverbindung durch die von Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, des α-Naphtylamins durch eines der unten aufgeführten Amine, Phenole und deren Sulfo- und Carbonsäuren ersetzt werden.

Man erhält so folgende Resultate:

	Benzidindisulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin	Benzidinsulfondisulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamidostilbendisulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. Sulfanilsäure	gelbbraun	braunroth	gelbroth
1 „ α-Naphtylamin	violett	braun	violett
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	braun	rothbraun
1 „ α-Naphthionsäure	roth	rothbraun	blauroth
1 „ β-Naphthionsäure	roth	rothbraun	gelbroth
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure	gelbbraun	braun	braun
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure	roth	braun	roth
1 „ Phenol	gelbroth	gelbroth	gelbroth
1 „ Salicylsäure	gelbroth	gelbroth	gélbroth
1 „ α-Naphtol	violett	violett	rothviolett
1 „ β-Naphtol	violett	violett	violett
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure	rothviolett	violett	rothviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure	rothviolett	violett	rothviolett
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	rothbraun	rothbraun	rothviolett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	braunroth	rothbraun	rothviolett

Patent-Ansprüche:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin, darin bestehend, dass an Stelle der im Patent No. 44954 und dessen Zusatzpatent No. 49138 angegebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren auf 2 Mol. der im Handel unter dem Namen Chrysoïdine bekannten Farbstoffe, hier:

1. die Tetrazoverbindungen der oben genannten Diamine mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, als: m-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure zu Zwischenproducten vereinigt

und dieselben auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen „Chrysoïdine" bekannten Farbstoffe einwirken lässt, wobei jedoch das vorliegende Verfahren, soweit es die der Patente No. 39096, 40954, 41095, 43493 und 40575 betrifft, nur unter Licenz dieser Patente ausgeführt werden soll.

2. Verfahren zur Ueberführung der in Anspruch 1. erwähnten spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

No. 46804. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen Baumwollfarbstoffen durch Combination von Bismarckbraun mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen.

Vom 10. November 1887 ab.

Ausgelegt d. 9. April 1888. — Ertheilt d. 13. Februar 1889.

Die in dem Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten braunen Farbstoffe vereinigen sich mit Diazobezw. Tetrazoverbindungen zu neuen Producten, welche, soweit sie Sulfogruppen enthalten, Baumwolle direct ohne Beize im alkalischen Bade färben.

Beispiel 1: 10kg reines Bismarckbraun, Triamidoazobenzol werden in Wasser gelöst und mit 8,5 kg α-Diazonaphtalinsulfosäure versetzt. Nach 12stündigem Stehen fügt man Soda bis zur alkalischen Reaction hinzu, kocht auf, wobei der Farbstoff in Lösung geht, filtrirt und salzt aus.

An Stelle der diazotirten Naphthionsäure lässt sich mit demselben Effect jede andere Naphtylaminsulfosäure setzen. Die so gebildeten Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle röthlich braun.

Wendet man jedoch diazotirte Amidobenzol-, Amidotoluol-, Amidoxylol-, Amidoazobenzol-, Amidoazotoluol- und Amidoazoxylolsulfosäuren an, so bilden sich mehr gelbbraune Farbstoffe.

Alle diese Producte zeigen jedoch die Eigenthümlichkeit, Baumwolle im alkalischen Bade ohne Seife echt zu färben.

Beispiel 2: Besser ziehende, aber auch bedeutend röthere Farbstoffe bilden sich bei Verwendung der Sulfosäuren des Benzidins, Tolidins und des Diamidostilbens, der Benzidinmono-, -di-, -tri- und tetrasulfosäuren, Benzidinsulfonmono- und disulfosäure und Diamidostilbendisulfosäure.

10 kg in Wasser gelöstes Bismarckbraun werden mit aus 8 kg Benzidinmonosulfosäure erhaltener Tetrazodiphenylmonosulfosäure versetzt. Durch Hinzufügen von essigsaurem Natron scheidet sich der Farbstoff als ein in Wasser schwer lösliches, Baumwolle rothbraun färbendes Product aus. Man bildet das Natronsalz, filtrirt und trocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen von m- und p-Amidobenzolsulfosäuren, o- und p-Toluidinsulfosäuren, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazotoluoldisulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure, Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure, α- und β-Naphtylaminmonosulfosäuren, α- und β-Naphtylamindisulfosäuren und Tetrazoverbindungen von Benzidinmonosulfosäure, Benzidindisulfosäure, Benzidinsulfonmonosulfosäure, Benzidinsulfondisulfosäure, Tolidinmonosulfosäure, Tolidindisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure auf Triamidoazobenzol, Triamidoazotoluol und Gemenge derselben — die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe.

A. P. 384315 (A. Herzberg A. to Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). E. P. 1887 No. 16493.

No. 47066. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen direct färbenden Azofarbstoffen aus Bismarckbraun.

Zusatz zu No. 46804.

Vom 24. December 1887 ab.

Ausgelegt d. 14. Juni 1888. — Ertheilt d. 6. März 1889.

In dem Hauptpatent wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung der Diazosulfosäuren der primären Basen auf die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe neue färbende Substanzen entstehen, welche Baumwolle im alkalischen Bade genau wie die Derivate der Paradiamine (Benzidin etc.) seifenecht braun färben.

Producte mit denselben Eigenschaften kann man auch dann erhalten, wenn man die Diazoverbindungen der primären Basen auf Bismarckbraun einwirken lässt und die dann sich bildenden spritlöslichen Producte nachträglich durch Sulfuriren wasserlöslich macht.

Beispiel I: 10 kg Anilin in 20 kg Salzsäure von 21° B. und 200 l Wasser gelöst, werden mit 8 kg Natriumnitrit bei Gegenwart von Eis diazotirt und die so gebildete Diazobenzolchloridlösung darauf langsam zu einer Lösung von 30 kg Bismarckbraun (Triamidoazobenzol) und 20 kg essigsaurem Natron hinzulaufen gelassen. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt und getrocknet wird.

Beispiel II: 10 kg des auf diese Weise gebildeten spritlöslichen Braun trägt man darauf in 30 kg rauchende Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt ein, so dass die Temperatur 20—30° C. nicht übersteigt. giesst die Schmelze, nachdem die Sulfurirung vollendet ist, auf Eis, filtrirt die Farbstoffsäure, welche sich als unlöslicher Niederschlag ausgeschieden hat, ab, stellt durch Hinzufügung von Alkali ein Salz derselben her, salzt aus, filtrirt abermals ab und trocknet.

An Stelle des Anilins lässt sich mit demselben Erfolg Toluidin, Xylidin, Cumidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, α- oder β-Naphtylamin, Benzidin, Tolidin oder Diamidodiphenoläther verwenden. Stets bilden sich braune, wasserunlösliche Farbstoffe, welche, wie im Beispiel II. gezeigt wurde, wasserlöslich gemacht werden können und dann Baumwolle in alkalischem Bade waschecht braun färben.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von spritlöslichen, braunen Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol und der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin an Stelle der im Hauptpatent angewandten Mono- bezw. Disulfosäuren dieser Körper auf die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe.
2. Die Ueberführung der im Anspruch 1. aufgeführten Farbstoffe in wasserlösliche durch Sulfurirung derselben mit sulfurirenden Mitteln.

No. 47067. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen direct färbenden Farbstoffen aus Bismarckbraun.

Zweiter Zusatz zu No. 46804.

Vom 10. Februar 1888 ab.

Ausgelegt d. 9. August 1888. — Ertheilt d. 6. März 1889.

In dem Hauptpatent sind gelbe bis braunrothe direct färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung der Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen auf Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) erhalten werden.

Farbstoffe von gleicher Nüance und gleichen Eigenschaften, d. h. ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun zu färben, werden erhalten, wenn die Diazoverbindungen der Amidoazonaphtaline und deren Mono- und Disulfosäuren mit Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) combinirt werden.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von den Disulfosäuren des Amidonaphtalins ableiten, geben leicht lösliche Producte, während diejenigen der Monosulfosäuren meist schwer löslich sind.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen direct färbenden Farbstoffe weicht wenig von demjenigen des Hauptpatentes ab.

Man verfährt im Allgemeinen auf folgende Weise:

Die Diazoverbindungen der Naphtylaminsulfosäuren werden mit der berechneten Menge α-Naphtylamin gekuppelt und der erhaltene Amidoazokörper sofort weiter diazotirt; die so erhaltene Diazoverbindung wird mit Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) combinirt.

Folgende Beispiele geben eine ausführliche Beschreibung der Herstellung der neuen gelben bis braunrothen, direct färbenden Farbstoffe.

I. Farbstoff aus α-Naphthionsäure + Naphtylamin + Triamidoazobenzol (Bismarckbraun).

32 kg α-Naphthionsäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und dieselbe in eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin bei 0° eingetragen.

Wird die freie Mineralsäure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron abgestumpft, so findet die Bildung des Amidoazokörpers sofort statt, wobei die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt.

Zur Ueberführung der so erhaltenen Amidoazoverbindung in die Diazoverbindung wird dieselbe salzsauer gemacht und zu derselben unter sorgfältiger Kühlung eine Lösung von 10 kg Natriumnitrit in 100 l Wasser hinzugefügt. Nach 24 stündigem Stehen wird die so erhaltene Diazoverbindung in eine Lösung von 100 kg 50proc. Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) in 100 l Wasser eingetragen, das saure Gemisch mit Soda neutralisirt und aufgekocht.

Der Farbstoff geht hierbei in Lösung, während das überschüssige Bismarckbraun sich als harzige Masse abscheidet. Es wird filtrirt, um den Farbstoff von Triamidoazobenzol zu trennen, letzteres zur vollständigen Gewinnung des schwer löslichen Farbstoffes nochmals mit alkalihaltigem Wasser ausgekocht und filtrirt.

Der durch Aussalzen aus den vereinigten Filtraten gewonnene Farbstoff giebt ein röthliches Braun.

Wird in diesem Beispiel die Naphthionsäure durch folgende Körper ersetzt, so erhält man mit:

- β-Naphtylamin - α - monosulfosäure ein Gelbbraun,
- β-Naphtylamin - γ - monosulfosäure ein Gelbbraun.
- β-Naphtylamin - δ - monosulfosäure ein spritlösliches Braun,
- α-Naphtylamindisulfosäure ein blaustichiges Braun,
- β-Naphtylamindisulfosäure ein Catechubraun.

II. Farbstoff aus α-Naphthionsäure + α-Naphtylamin (sulfirt) + Triamidoazobenzol (Bismarckbraun).

Durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoverbindung der Naphthionsäure resultirt ein schwer löslicher Farbstoff. Derselbe kann auf bekannte Weise durch Ein-

tragen in die dreifache Menge rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur, bis eine herausgenommene Probe der Schmelze sich leicht und klar in alkalischem Wasser löst, in ein leicht lösliches Product verwandelt werden.

Wird der so erhaltene Farbstoff in derselben Weise behandelt, wie das nicht sulfurirte Product des Beispiels I., so erhält man im vorliegendem Falle ein leicht lösliches Gelbbraun.

Wird in diesem Beispiel die Naphthionsäure durch folgende Körper ersetzt, so resultirt mit:

α-Naphtylamin ein Gelbbraun,
β-Naphtylamin ein Gelbbraun,
β-Naphtylamin - α - monosulfosäure ein Gelbbraun,
β-Naphtylamin - β - monosulfosäure ein Braun,
β-Naphtylamin - γ - monosulfosäure ein Röthlichbraun,
β-Naphtylamin - δ - monosulfosäure ein Gelbbraun (schwer löslich).

Patent-Ansprüche:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent aufgeführten Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen:

I. die Diazoverbindungen der Amidoazonaphtaline aus:
1. α-Naphtylamin + α-Naphtylamin,
2. β-Naphtylamin + α-Naphtylamin,
3. α-Naphtylaminmonosulfosäure + α-Naphtylamin,
4. β-Naphtylamin-α-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
5. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
6. β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
7. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
8. α - Naphtylamindisulfosäure + α-Naphtylamin,
9. β - Naphtylamindisulfosäure + α-Naphtylamin,
10. (α-Naphtylamin + α-Naphtylamin) sulfurirt,
11. (β-Naphtylamin + α-Naphtylamin) sulfurirt,
12. (α-Naphtylaminmonosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
13. (β-Naphtylamin-α-monosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
14. (β-Naphtylamin-β-monosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
15. (β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
16. (β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,

auf Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) einwirken lässt.

II. Löslichmachen der nach Anspruch I. erhaltenen spritlöslichen bezw. in Wasser schwer löslichen Farbstoffe mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

No. 49950. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen direct ziehenden Azofarbstoffen.

Dritter Zusatz zu No. 46804.

Vom 2. September 1888 ab.
Ausgelegt d. 30. Juni 1889. — Ertheilt d. 30. October 1889.

In den Patentschriften No. 46804, 47066 und 47067 sind gelb- bis braunrothe, direct ziehende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen mit den im Handel unter dem Namen „Bismarckbraun" bekannten Farbstoffen entstehen.

Die Tetrazoverbindungen lassen sich auch

mit einem Molecül Bismarckbraun zu sogenannten Zwischenproducten vereinigen, welche durch die eine noch freie Diazogruppe befähigt sind, sich mit 1 Molecül eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu direct ziehenden Farbstoffen zu verbinden.

Dieses Verfahren, mit dessen Hülfe die verschiedensten Nüancen von gelbbraun bis rothbraun und violett erzielt werden, kann jedoch vortheilhafter in der Weise umgeändert werden, dass man zunächst die Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren mit den Tetrazoverbindungen zu Zwischenproducten vereinigt, und dieselben dann auf 1 Molecül der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe einwirken lässt.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen gelb- bis rothbraunen und violetten, direct färbenden Azofarbstoffe ist folgendes:

Die mit den Tetrazoverbindungen und 1 Molecül eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebildeten Zwischenproducte werden mit einem Ueberschuss einer wässerigen Lösung von Bismarckbraun versetzt und das durch Soda alkalisch gemachte Gemisch aufgekocht.

Zur Entfernung des nicht in Reaction getretenen Bismarckbrauns wird angesäuert und die abgeschiedenen Farbstoffsäuren entweder abfiltrirt, dann in Alkali aufgelöst, ausgesalzen etc., oder nach dem Abfiltriren und Trocknen mit einer entsprechenden Menge Alkali vermengt.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von Zwischenproducten herleiten, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, sind in Wasser unlöslich und können durch Sulfuriren auf bekannte Weise wasserlöslich gemacht werden.

Beispiele:

I. Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun.

a) Eine auf bekannte Weise erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung, welche 10 kg Nitritgehalt entspricht, wird in eine schwach essigsauer gehaltene Lösung von 16 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen, das nach kurzer Zeit gebildete Zwischenproduct, zu einer Lösung von 40 kg 50 proc. Bismarckbraunpaste, in 100 l Wasser gelöst, gegeben, und das Gemisch nach Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaction aufgekocht.

Um den gebildeten Farbstoff von dem überschüssigen, nicht in Reaction getretenen, durch das Kochen mit Soda ausgefällten Bismarckbraun zu trennen, wird filtrirt und der neue Farbstoff durch Aussalzen auf bekannte Weise isolirt.

In diesem Beispiel kann zur Erzielung ähnlicher Farbstoffe die α-Naphtolmonosulfosäure durch eines der unten aufgeführten Phenole ersetzt werden.

Leichter lösliche Farbstoffe dagegen werden erhalten, wenn an Stelle des Bismarckbrauns ein eine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun zur Verwendung gelangt. In diesem Falle verfährt man in folgender Weise:

b) Das oben beschriebene Zwischenproduct von Benzidin und α-Naphtolmonosulfosäure wird in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg Bismarckbraun eingetragen, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration auf bekannte Weise durch Aussalzen erhalten.

Das Benzidin kann durch eine äquivalente Menge Tolidin oder Diamidodiphenoläther ersetzt werden.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Tolidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure . .	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure . .	braun	braun	braunviolett
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	braunroth	braun	violett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	braunroth	braun	violett

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. Bismarckbraun.

Eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Tetrazoditolylchlorid wird in eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphthionsäure eingetragen und das nach einigem Stehen gebildete Zwischenproduct zu einer Lösung von 40 kg 50 proc. Bismarckbraunpaste, in 100 l Wasser gelöst, gegeben, mit Soda alkalisch gemacht und aufgekocht.

Die so erhaltene Lösung des Farbstoffes wird heiss filtrirt, beim Erkalten scheidet sich derselbe in glänzenden Kryställchen ab.

In diesem Beispiel können in der verschiedensten Weise zur Erzielung gleicher Nüancen die einzelnen Componenten ersetzt werden, nämlich Tolidin durch Benzidin, Dianisidin, andererseits α-Naphthionsäure durch die unten aufgeführten Amidosäuren.

Leichter lösliche Producte dagegen werden erhalten, wenn das Bismarckbraun durch ein eine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun ersetzt wird. In diesem Falle ist das Verfahren wie im Beispiel Ib.

Das gebildete Zwischenproduct wird in eine alkalische Lösung des Bismarckbrauns eingetragen und nach dem Aufkochen, Filtriren etc. auf bekannte Weise durch Aussalzen isolirt.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Tolidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. Sulfanilsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphthionsäure	ziegelroth	rothbraun	braun
1 „ β-Naphthionsäure	ziegelroth	rothbraun	braun
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure	roth	braunroth	braunroth
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure	roth	braunroth	braunroth

Unlösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn bei Verwendung der oben angeführten Tetrazoverbindungen dieselben zur Darstellung von Zwischenproducten auf keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthaltende Amine und Phenole einwirken und sie dann zur Bildung der Farbstoffe mit einem keine Sulfogruppe enthaltenden Bismarckbraun combinirt werden. Diese in Wasser unlöslichen Producte können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Schwer lösliche Farbstoffe erhält man, wenn auf die oben genannten Zwischenproducte für das Bismarckbraun die Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun zur Verwendung gelangt.

III. Sulfurirter Farbstoff aus Dianisidin + 1 Mol. Naphtylamin + 1 Mol. Bismarckbraun.

In eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Diamidophenoläther wird eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen, das Gemisch zur schnelleren Bildung des Zwischenproductes durch Hinzugeben von essigsaurem Natron essigsauer gemacht und nach einstündigem Stehen eine Lösung von 40 kg 50 proc. Bismarckbraunpaste in 100 l Wasser hinzugegeben. Es wird alkalisch gemacht und aufgekocht. Durch Ansäuern und Abfiltriren erhält man den spritlöslichen Farbstoff, der nach sorgfältigem Trocknen auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht wird.

In diesem Beispiel kann a) der Diamidodiphenoläther durch Benzidin, Tolidin, b) das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine und Phenole, und c) Bismarckbraun durch ein sulfurirtes Bismarckbraun ersetzt werden.

Man erhält so folgende sulfurirte Farbstoffe:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Tolidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Dianisidin + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. α-Naphtylamin	rothbraun	braun	braun
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	braun	braun
1 „ Phenol	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	braun	braun	braun
1 „ β-Naphtol	braun	braun	braun

Leicht lösliche, gelb- bis rothbraune und violette Farbstoffe werden erhalten, wenn an Stelle der bis jetzt verwendeten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Sulfosäuren von Paradiaminen angewendet werden.

In diesem Falle führen auch diejenigen Zwischenproducte, welche mit Aminen und Phenolen, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, erhalten werden, direct zu löslichen Producten.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist dasselbe, wie in den obigen Beispielen ausführlich beschrieben ist.

IV. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin + 1 Mol. Bismarckbraun.

Zu der 10 kg Nitritgehalt entsprechenden Tetrazoverbindung von Benzidindisulfosäure werden 10 kg einer salzsauren Lösung von α-Naphtylamin gegeben, das Gemisch durch essigsaures Natron essigsauer gemacht und das gebildete Zwischenproduct in eine Lösung von 40 kg 50 proc. Bismarckbraunpaste in 100 l Wasser eingetragen.

Es wird, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration durch Aussalzen erhalten.

Zur Erzielung desselben Effectes kann in diesem Beispiel die Tetrazoverbindung durch diejenige von Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine, Phenole oder deren Sulfo- und Carbonsäuren ersetzt werden.

Man erhält so folgende Resultate:

	Benzidindisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun	Benzidinsulfondisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun	Diamidostilbendisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. Sulfanilsäure	braun	braunroth	braun
1 „ α-Naphtylamin	violett	braunroth	violett
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	braun	rothbraun
1 „ α-Naphthionsäure	roth	rothbraun	braunroth
1 „ β-Naphthionsäure	roth	rothbraun	roth
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure	braun	braun	braun
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure	braun	braun	braun
1 „ Phenol	gelbroth	gelbroth	gelbroth
1 „ Salicylsäure	gelbroth	orange	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	violett	rothbraun	violett
1 „ β-Naphtol	violett	violett	violett
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure	rothbraun	violett	rothviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure	rothbraun	violett	rothviolett
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	rothviolett	violett	braunviolett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	rothviolett	braunroth	braunviolett

Patent-Ansprüche:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraun und violett färbenden direct ziehenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent No. 46804 und dessen I. und II. Zusatzpatenten No. 47066 und No. 47067 angegebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, Paraphenylendiamin und deren Sulfosäuren auf 2 Mol. der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe, hier:

1. die Tetrazoverbindungen der oben genannten Diamine mit 1 Mol. der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren: m-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure zu Zwischenproducten combinirt und dieselben auf 1 Mol. der im Handel unter dem

Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe einwirken lässt, wobei jedoch das vorliegende Verfahren, soweit es die der Patente No. 39096, 40954, 41095, 43493 und 40575 betrifft, nur unter Licenz dieser Patente ausgeführt werden soll.

2. Verfahren zur Ueberführung der im Anspruch 1. erwähnten spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

No. 51662. Kl. 22. K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK IN OFFENBACH A. M.

Verfahren zur Darstellung von Bismarckbraunsulfosäuren.

Vom 21. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 20. Juni 1889. — Ertheilt d. 12. März 1890.

Als Bismarckbraunsulfosäuren werden die Azofarbstoffe von der allgemeinen Formel:

$SO_3H - C_n H_{2n-9}[N = N - C_n H_{2n-9}(NH_2)_2]_2$

bezeichnet, welche bei der Einwirkung von diazotirten Sulfosäuren aromatischer Metadiamine auf zwei Molecüle eines Diamins entstehen.

Diese Farbstoffe, welche bislang noch nicht beschrieben worden sind, zeichnen sich dadurch aus, dass sie ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun färben.

1. Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : NH_2\ SO_3H$ = 1 : 2 : 4 : 5, darstellbar durch Sulfuriren von Toluylendiamin, Wiesinger, Ber. VII, S. 464) und m-Phenylendiamin.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 15 Theilen des Natronsalzes der Toluylendiaminsulfosäure und 6,9 Theilen Natriumnitrit in 500 Theilen Wasser wird in stark verdünnte, mit Eis versetzte Salzsäure (enthaltend 50 Raumtheile Salzsäure von 22,5° Bé) langsam eingegossen. Die Flüssigkeit, in der man nach kurzer Zeit keine salpetrige Säure mehr nachweisen kann, wird, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, mit einer Auflösung von 21 Theilen m-Phenylendiaminsulfat und 100 Theilen krystallisirtem essigsaurem Natron in 1000 Theilen Wasser vermischt. Die Farbstoffsäure bildet sich sofort und scheidet sich als dunkelbrauner Niederschlag ab; derselbe wird abfiltrirt, abgepresst, in das Natronsalz verwandelt und dieses getrocknet. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver; die Farbstoffsäure ist schwer löslich in Wasser.

2. Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2$ = 1:2:4:6) und m-Phenylendiamin.

Bei der Darstellung dieses Farbstoffes verfährt man nach den im ersten Beispiele gemachten Angaben, abgesehen davon, dass man an Stelle von 50 Raumtheilen Salzsäure von 22,5° Bé. nur 30 Theile und an Stelle von 100 Theilen essigsaurem Natron 25 Theile calcinirte Soda verwendet.

In diesem Falle scheidet sich der Farbstoff als dunkelbrauner Niederschlag aus, der abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird. Der Farbstoff bildet ein röthlich braunes in Wasser mit hellgelbbrauner Farbe lösliches Pulver; aus seiner wässerigen Lösung scheiden Säuren die freie Farbstoffsäure als bräunlich orangefarbene Flocken ab.

3. Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 : NH_2$ = 1:2:4:6) und m-Phenylendiamin.

Die zur Verwendung kommende Diamidosäure ist noch nicht bekannt; sie wird dargestellt durch Reduction der von Schwanert (Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 186, S. 349) beschriebenen Dinitro-o-toluolsulfosäure. Wie ihre Isomeren ist sie in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt sie in derben, schwach bräunlich gefärbten Prismen.

Die Combination der diazotirten Diamidosulfosäure mit m-Phenylendiamin und die Abscheidung des gebildeten Farbstoffes wird wie in Beispiel 1. ausgeführt. Der Farbstoff bildet ein schwärzlich braunes Pulver und hat in seinen sonstigen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den Farbstoffen der Beispiele 1. und 2.

Eine zweite Reihe von Farbstoffen wird erhalten, wenn man in den Beispielen 1., 2. und 3. das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin ersetzt. Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle ebenfalls braun und gleichen in ihrem übrigen Verhalten den Farbstoffen der ersten Reihe sehr.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von braunen Azofarbstoffen durch Combination der drei Toluylendiaminsulfosäuren:

$CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1:2:4:5$,

$CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$

und

$CH_3 : SO_3H : NH_2 : NH_2 = 1:2:4:6$

mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin.

Fr. P. 199658.

Der unter der Bezeichnung „Toluylenbraun" in den Handel gebrachte Farbstoff, welcher in conc. Lösung im Seifenbade auf Baumwolle, in schwach essigsaurer auf Wolle gefärbt wird, scheint durch Einwirkung von Toluylendiaminsulfosäure auf m-Phenylendiamin dargestellt zu werden.

PATENTANMELDUNG O. 1176. Kl. 22.
K. OEHLER, ANILINFARBENFABRIK in OFFENBACH a. M.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer Bismarckbraunsulfosäure des Patentes 51662.

Zusatz zu No. 51662.

Vom 9. Juni 1889. — Ausgelegt d. 14. April 1890.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von braunen, Baumwolle ohne Beizen im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen durch Combination von diazotirter Sulfanilsäure resp. Orthotoluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphthionsäure oder β-Naphtylaminsulfosäure mit der Bismarckbraunsulfosäure aus der $(1:2:4:6 = CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2)$ Toluylendiaminsulfosäure und Metaphenylendiamin.

No. 46375. Kl. 22. Dr. H. KUPFERBERG in MANCHESTER (ENGLAND).

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylenbrauns.

Zusatz zu No. 44002.

Vom 11. November 1887 ab.

Ausgelegt d. 3. Mai 1888. — Ertheilt d. 9. Januar 1889.

Bekanntlich entstehen aus m-Phenylendiamin bezw. m-Toluylendiamin, salpetrigsaurem Natron und Salzsäure das Phenylen- bezw. das Toluylenbraun. Diese Farbstoffe lassen sich nun in Diazoverbindungen überführen und letztere mit m-Phenylendiamin

und m-Toluylendiamin vereinigen. Die so entstehenden neuen Azofarbstoffe färben Baumwolle mit und ohne Beize tiefbraun.

Beispiel: 10 kg reines Toluylenbraun werden in etwa 500 l Wasser gelöst und nach Zusatz von 4,8 kg Salzsäure (20° B.) in der Kälte (5° C.) mit einer Lösung von 2,5 kg Nitrit versetzt. In diese Lösung der Diazoverbindung des Toluylenbrauns lässt man nach einiger Zeit eine stark abgekühlte Lösung von 4,4 kg Toluylendiamin einfliessen. Der als dunkelbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff wird nach mehrstündigem Stehen durch Salzsäurezusatz in Lösung gebracht, mit Kochsalz gefällt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylenbrauns auf m-Phenylen- und m-Toluylendiamin.

No. 46328. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben.

Vom 23. Juni 1888 ab.

Ausgelegt d. 17. September 1888. — Ertheilt d. 26. December 1888.

Der in der Patentschrift No. 44797 beschriebene orangegelbe Farbstoff aus Benzidin, Salicylsäure und Resorcin besitzt die Fähigkeit, sich noch mit einem weiteren Molecül einer Diazoverbindung zu neuen Farbstoffen zu vereinigen, welche Baumwolle direct braun färben.

Beispiel I. Man löst 47 kg des Farbstoffes: Benzidin<Salicylsäure / Resorcin unter Zusatz von 25 kg Natronlauge (40° B.) in 4000 l Wasser heiss auf und lässt nach dem Erkalten 20 kg Diazobenzolsulfosäure, welche in ca. 600 l Wasser vertheilt ist, langsam einlaufen.

Der entstehende schwer lösliche Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalzlösung vollständig ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct satt gelbbraun.

Beispiel II. Ersetzt man in Beispiel I. die angegebene Menge Diazobenzolsulfosäure durch 25 kg diazotirte α-Naphtylaminmonosulfosäure, so entsteht in ganz entsprechender Weise ein Farbstoff, welcher Baumwolle rothbraun färbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung brauner, Baumwolle direct färbender Farbstoffe durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure oder α-Diazonaphtalinsulfosäure auf den in der Patentschrift 44797 beschriebenen Farbstoff: Benzidin<Salicylsäure / Resorcin.

A. P. 399581 (J. Strasburger A. to Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin). E. P. 1888 No. 10653. Fr. P. 192331.

Im Handel: Congobraun R und G.

No. 46501. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben.

Vom 25. Juli 1888 ab.

Ausgelegt d. 17. September 1888. — Ertheilt d. 16. Januar 1889.

Der in Beispiel I. der Patentschrift No. 46328 beschriebene Farbstoff lässt sich auch in der Weise herstellen, dass man das aus 1 Molecül Tetrazodiphenyl und 1 Molecül

Salicylsäure herstellbare Zwischenproduct auf den aus 1 Molecül p-Diazobenzolsulfosäure und 1 Molecül Resorcin gebildeten Farbstoff einwirken lässt. In diesem Falle verfährt man wie folgt:

Man löst 36 kg des Farbstoffes aus p-Diazobenzolsulfosäure und Resorcin in 1000 l Wasser auf und versetzt diese Lösung mit dem aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure hergestellten Zwischenproduct. Zur Darstellung des letzteren sind erforderlich:

19,5 kg Benzidin, 48 kg Salzsäure, 6,9 kg Natriumnitrit und 800 l Wasser einerseits und 15 kg Salicylsäure, 14 kg Natronlauge (von 40° B.) 30 kg Soda und 1200 l Wasser andererseits.

Das Gemisch der beiden Substanzen wird 24 Stunden sich selbst überlassen, dann aufgekocht und ausgesalzen. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct satt gelbbraun.

Wendet man an Stelle der p-Diazobenzolsulfosäure die m-Diazobenzolsulfosäure an, so entsteht ein Farbstoff von etwas gelberer Nüance.

Ein mit dem in Beispiel II. des Patentes No. 46328 identischer Farbstoff entsteht, wenn man das aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure hergestellte Zwischenproduct auf den aus α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure und Resorcin gebildeten Farbstoff einwirken lässt. Zur Herstellung des letzteren Körpers werden zur Anwendung gebracht: 31,7 kg Naphthionsalz, 500 l Wasser, 26 kg Salzsäure und 6,9 kg Natriumnitrit in 100 l Wasser aufgelöst. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man in eine Auflösung von 11,5 kg Resorcin, 26 kg Natronlauge und 7,5 kg Soda in 300 l Wasser einlaufen.

Der durch Combination von Benzidinazosalicylsäure mit Naphthionsäureazoresorcin erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle rothbraun. Einen Farbstoff von noch dunklerer Nüance erhält man durch Anwendung der von Laurent entdeckten α-Naphtylaminsulfosäure. Ersetzt man die Naphthionsäure durch die β-Naphtylamin-α-monosulfosäure oder β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, so erhält man ebenfalls Farbstoffe, welche Baumwolle direct braun färben.

Ein ganz ähnlicher Farbstoff wird erhalten, wenn man in dem obigen Verfahren die Naphthionsäure durch die Amidoazobenzolmonosulfosäure oder Amidoazobenzoldisulfosäure ersetzt.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 46328 zur Darstellung brauner Farbstoffe, darin bestehend, dass man die aus Benzidin und Salicylsäure hergestellte Zwischenverbindung combinirt mit den Azofarbstoffen aus Sulfanilsäure, m-Sulfanilsäure, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Naphthionsäure, α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent, β-Naphtylamin-α-sulfosäure oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure einerseits und Resorcin andererseits.

PATENTANMELDUNG L. 5179. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM (HESSEN)*).

Verfahren zur Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe aus Resorcinfarbstoffen.

Versagt April 1890.

Vom 3. Januar 1889.

Eine aus 18 kg Benzidin in bekannter Weise erhaltene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid giesst man zu einer Lösung von 70 kg des Farbstoffs aus p-Diazobenzolsulfosäure und Resorcin, 70 kg krystallisirtem Natriumacetat und 30 kg Natronlauge 40° B. in ca. 700 l Wasser. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte erwärmt man allmählich zum Kochen, salzt aus und filtrirt.

An Stelle des Benzidins sind äquivalente Mengen Tolidin, statt Sulfanilsäure Orthotoluidinsulfosäure oder Naphthionsäure anwendbar. Man erhält ohne Aenderung des Verfahrens ebenfalls braune Farbstoffe.

*) Vergl. Mon. scient. 1889 S. 1477.

welche Baumwolle in alkalischem Bade ohne Beize braun färben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung brauner Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben durch Einwirkung von 1 Molecül Tetrazodiphenyl- bezw. Tetrazoditolylchlorid auf 2 Molecüle der folgenden Farbstoffe:

p-Diazobenzolsulfosäure + Resorcin,
o-Diazotoluolsulfosäure + Resorcin,
α-Diazonaphtalin-α-sulfosäure + Resorcin.

No. 46252. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM (HESSEN).

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Paranitrotoluolsulfosäure.

Vom 13. Januar 1888 ab.

Ausgelegt d. 6. August 1888. — Ertheilt d. 12. Januar 1889.

Aus Paranitrotoluolsulfosäure lässt sich eine Anzahl gelber, oranger bis brauner Farbstoffe herstellen, welche die Eigenschaft haben, Baumwolle direct und ohne Beize alkaliecht zu färben.

Die Bildung dieser Farbstoffe erfolgt in der Weise, dass auf p-Nitrotoluolsulfosäure bezw. deren Salze geeignete oxydable organische oder mineralische Substanzen und freies kaustisches Alkali in einem lösenden oder vertheilenden Medium in der Wärme einwirken.

Als solche oxydable Körper sind anzuführen: Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltige Substanzen, z. B. Schmack, Mirabolane, Katechu u. s. w., Oxychinolincarbonsäure, Dioxynaphtalinsulfosäure, schweflige Säure, arsenige Säure, antimonige Säure oder deren Salze.

Das Verfahren, welches zur Darstellung der Farbstoffe angewendet wird, besteht im Allgemeinen darin, dass p-Nitrotoluolsulfosäure oder ein Salz dieser Säure unter Zusatz solcher oxydabler Körper in Wasser oder einem der oben genannten flüssigen, oxydablen Medien, z. B. Spiritus, Glycerin, gelöst bezw. vertheilt und mit kaustischem Alkali so lange erhitzt wird, bis die Farbstoffbildung beendet ist.

Man hat es in der Hand, durch grösseren oder geringeren Zusatz der genannten oxydablen Körper die neuen Farbstoffe vielfach zu nüanciren.

Als Beispiele für das Verfahren dienen folgende Vorschriften, welche jedoch dem Wesen des Verfahrens entsprechend mannigfach modificirbar sind.

Beispiel I: 10 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron — oder eine äquivalente Menge der freien Säure — werden mit ca. 30 l Sprit oder Methylalkohol übergossen und in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Gefäss angewärmt. Man versetzt nun allmählich mit ca. 8 kg Natronlauge von 40° B. und erwärmt bis zum Kochen. Der erhaltene Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er färbt Baumwolle alkaliecht gelb-orange.

Beispiel II: 10 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit ca. 20 kg Glycerin erwärmt und die Mischung bei etwa 60° C. mit ca. 8 kg Natronlauge von 40° B. allmählich versetzt. Einer etwa eintretenden heftigen, von starkem Aufwallen begleiteten Reaction begegnet man durch Einschütten von kaltem Wasser oder durch äussere Abkühlung des Gefässes. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendet. Man trägt den erhaltenen dicken Brei nach und nach in ca. 100 l kochendes Salzwasser ein, welches bis zum Schluss am besten mit Essigsäure sauer zu halten ist. Der so abgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gepresst und getrocknet; er färbt Baumwolle alkaliecht rothorange.

Beispiel III: 20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron und 4 kg Resorcin werden in 60 l heissem Wasser gelöst, 20 kg Natronlauge von 40° B. zugegeben und die Masse bis zur Beendigung der Farbstoffbildung gekocht. Der Farbstoff wird durch Neutralisation mit einer Säure und Zusatz von

Kochsalz in bekannter Weise gefällt; er färbt Baumwolle alkaliecht gelbbraun.

Baumwolle ähnlich braun färbende Farbstoffe erhält man, wenn man statt Resorcin eine entsprechende Menge Hydrochinon oder Orcin anwendet.

Beispiel IV: 5 kg α-Naphtol werden in 20 kg Natronlauge (40° B.) und 60 l Wasser gelöst, 20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron zugegeben und so lange erhitzt, als sich noch Zunahme der Farbstoffbildung bemerkbar macht. Der Farbstoff, in bekannter Weise abgeschieden, färbt Baumwolle alkaliecht gelbbraun.

Das gleiche Verfahren dient zur Herstellung der Farbstoffe mittelst β-Naphtols, Dioxynaphtalins und dessen Sulfosäure, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltiger Substanzen, wie Schmack, Mirabolane, Katechu etc., Oxychinolincarbolsäure.

Sämmtliche erwähnten oxydablen Substanzen erzeugen auf Baumwolle braunfärbende Farbstoffe, von denen sich nur die mittelst Dioxynaphtalin bezw. dessen Sulfosäure, Oxynaphtoësäure und Oxychinolincarbonsäure erzeugten durch eine gelbliche Nüance unterscheiden.

Beispiel V: 10 kg Natriumsulfit werden in 60 l Wasser und 20 kg Natronlauge gelöst, 20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron eingetragen und gekocht. Der dabei erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle alkaliecht orange.

Beispiel VI: 6,5 kg arsenige Säure werden in 150 l Wasser und 20 kg Natronlauge gelöst, 20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron zugegeben und so lange erwärmt, als sich dabei noch Farbstoff bildet. Derselbe färbt Baumwolle alkaliecht rothgelb.

Beispiel VII: 20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden in 40 l Wasser gelöst, mit einer Lösung von 6 kg Brechweinstein in 12 l heissem Wasser und 14 kg Natronlauge (40° B) versetzt und bis zur Fertigbildung des Farbstoffes gekocht. Nach der Neutralisation durch eine Säure schlägt man den Farbstoff durch Kochsalz nieder. Derselbe färbt Baumwolle alkaliecht gelb bis orange.

Statt Natronlauge lässt sich in dem durch obige Beispiele erläuterten Verfahren auch festes Aetznatron oder Kali, auch Aetzbaryt anwenden; ferner kann die Operation auch im geschlossenen Gefäss vorgenommen werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von alkaliechten Farbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize gelb, orange bis braun färben, durch Einwirkung folgender oxydabler Körper: Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und andere gerbstoffhaltige Substanzen, wie Schmack, Mirabolane, Katechu; Oxychinolincarbonsäure, Dioxynaphtalinsulfosäure, schweflige Säure, arsenige Säure, antimonige Säure und deren Salze und fixer Alkalien, auf p-Nitrotoluolsulfosäure in der Wärme.

———

A. P. 396527, 395115. (Bender A. to A. Leonhardt & Co.) E. P. 1888 No. 2664. Fr. P. 189697.

Nach diesem Patent dargestellte Farbstoffe scheinen unter der Bezeichnung „Mikadobraun, Mikadoorange" etc. in den Handel zu kommen und dürften wohl im Wesentlichen aus mehr oder weniger verunreinigter Azoxystilbendisulfosäure bestehen.

No. 48528. Kl. 22. A. LEONHARDT & Co. in MÜHLHEIM (HESSEN).

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure.

Zusatz zu No. 46252.

Vom 20. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 21. April 1889. — Ertheilt d. 17. Juli 1889.

In dem Hauptpatent No. 46252 ist ein neues Verfahren zur Darstellung von gelben, orangerothen bis braunen Farbstoffen beschrieben, darin bestehend, dass man oxy-

dable Substanzen auf p-Nitrotoluolsulfosäure und Alkalien in der Wärme einwirken lässt.

Im Hauptpatent ist eine Anzahl von oxydablen Körpern aufgezählt, welche bei Ausführung des obigen Verfahrens besonders geeignet erscheinen. In Folgendem werden noch einige solcher Substanzen genannt, welche, in das im Hauptpatent charakterisirte Verfahren substituirt, einen gleichen oder ähnlichen Effect wie die dort namhaft gemachten Substanzen hervorbringen: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, Amidophenol, Oxydiphenylamine und deren Homologen, Oxyphenylnaphtylamine, Kohlehydrate, z. B. Stärke, Dextrin, Zucker.

Beispiele:

1. 30 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 160 l Wasser, 60 kg Lauge von 40° B und 15 kg Lävulinsäure bis zur beendeten Farbstoffbildung gekocht. Der Farbstoff wird mit Kochsalz und Essigsäure abgeschieden. Er färbt orange.

2. 40 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 160 l Wasser, 50 kg Lauge von 40° B. und 20 kg xanthogensaurem Kali gekocht. Der Farbstoff wird wie im vorhergehenden Beispiel abgeschieden und färbt orange.

3. 50 kg nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 150 l Wasser, 15 kg m-Oxydiphenylamin und 50 kg Lauge (40° B.) mehrere Stunden gekocht, bis die Farbstoffbildung beendet ist, Man setzt alsdann 15 kg Salmiak zu, kocht auf, salzt aus, filtrirt und trocknet. Der Farbstoff färbt braun.

Statt m-Oxydiphenylamin lassen sich in ähnlicher Weise entsprechende Mengen p-Oxydiphenylamin, Oxyphenyltolylamin oder Oxyphenylnaphtylamin verwenden.

4. 25 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 100 l Wasser, 5 kg Amidophenol und 25 kg Lauge von 40° B. längere Zeit gekocht. Der Farbstoff wird in üblicher Weise abgeschieden; er färbt braun.

5. 50 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron, 600 l Wasser, 50 kg Lauge von 40° B., 30 kg Dextrin werden längere Zeit unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers zusammen gekocht. Wenn die Farbintensität nicht mehr zunimmt, neutralisirt man mit Essigsäure, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der resultirende Farbstoff färbt gelborange.

Eben solche gelborange färbende Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Recept anstatt 30 kg Dextrin und 50 kg Lauge einmal 30 kg Fruchtzucker, 50 kg Lauge und zum andern 50 kg Stärke und 60 kg Lauge zur Verwendung kommen.

Patent-Anspruch:

Modification des im Hauptpatent charakterisirten Verfahrens zur Darstellung von alkaliechten Farbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize gelb, orangeroth bis braun färben, darin bestehend, dass in diesem Verfahren die im Hauptpatent namhaft gemachten oxydablen Substanzen durch die folgenden ersetzt werden: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, m-Amidophenol, p-Oxydiphenylamin, m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyltolylamin, α-Oxyphenylnaphtylamin, β-Oxyphenylnaphtylamin, Traubenzucker, Dextrin, Stärke.

No. 43169. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung an dem unter No. 41761 patentirten Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin.

Zweiter Zusatz zu No. 41761 vom 21. December 1886.

Vom 24. März 1887 ab.

Durch die Patentschrift No. 41761 wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung der Tetrazoverbindungen der Diamine der Diphenylreihe auf alkylirte Naphtylaminsulfosäuren Farbstoffe entstehen, welche bedeutend blauer wie die entsprechenden Farbstoffe der nicht alkylirten Sulfosäuren sind.

Es hat sich herausgestellt, dass die alkylirten Naphtylaminsulfosäuren die Eigenthümlichkeit besitzen, sich mit den Tetrazover-

bindungen der Diamine zu Zwischenproducten zu vereinigen, welche, wie dieses in der Patentschrift No. 40247 gezeigt wurde, in Combination mit Aminen, Naphtolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren eine Reihe neuer, sehr werthvoller Farbstoffe liefern, die ebenfalls Baumwolle direct ohne Beize in alkalischem Bade färben.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich der in der Patentschrift No. 40247 aufgeführten Methode in analoger Weise an.

Auf 1 Molecül einer Tetrazoverbindung der im Hauptpatent aufgezählten Diamine lässt man 1 Molecül einer der ebenfalls im Hauptpatent aufgeführten alkylirten Naphtylaminsulfosäuren in der Kälte, am besten in neutraler oder organisch saurer Lösung einwirken; es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes Zwischenproduct darstellt und dessen Bildung nach kurzem Stehen beendet ist. Bringt man dasselbe nun mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren zusammen, so entstehen bei Phenolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren in alkalischer Lösung direct, bei Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren in organisch saurer, neutraler oder alkalischer Lösung nach einigem Stehen oder beim Erwärmen jene sogenannten gemischten Azofarbstoffe.

Doch auch in umgekehrter Weise lassen sich aus den alkylirten Naphtylaminsulfosäuren werthvolle Farbstoffe darstellen.

Bringt man diejenigen Zwischenproducte, welche bei der Einwirkung von 1 Molecül einer Tetrazoverbindung auf 1 Molecül Phenol, Amin, deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehen, mit alkylirten Naphtylaminsulfosäuren zusammen, so verbinden sich dieselben ebenfalls zu Farbstoffen.

I. Benzidin, Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Einen schönen rothen Farbstoff, der blauer ist als der entsprechende im Handel unter dem Namen Deltapurpurin (G) aus Benzidin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gebildete Farbstoff, erhält man bei Ersatz des einen Molecüls der δ-Säure durch ihr methylirtes Derivat. 100 kg schwefelsaures Benzidin werden mit 100 kg Salzsäure von 21° B. und 50 kg Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Das so gebildete Tetrazodiphenylchlorid lässt man in eine kalte wässerige Lösung von 45 kg methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaurem Natron und 100 kg essigsaurem Natron einlaufen.

Es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes wichtige Zwischenproduct darstellt, das mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren eine grosse Zahl sehr werthvoller directer Azofarbstoffe liefert. Erwärmt man dasselbe z. B. mit 40 kg β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, neutralisirt dann mit Alkali, so bildet sich jenes oben geschilderte Product.

II. Tolidin, Aethyl-β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Ersetzt man im Beispiel I. das Benzidin durch Tolidin, so erhält man einen noch blaueren rothen Farbstoff, der bei Verwendung von Aethyl- statt Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure keinen Nüancen-, wohl aber Löslichkeitsunterschied zeigt.

III. Benzidin oder Tolidin und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und Naphtylamin.

Wird in den Beispielen I. und II. an Stelle von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure freies Naphtylamin angewendet und auf dieses jenes Zwischenproduct mit der methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminsulfosäure einwirken gelassen, so bilden sich zwei gelbere Farbstoffe, welche jedoch zur Baumwolle eine grössere Verwandtschaft als diese zeigen.

IV. Diamidodiphenoläther, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

Ein blauvioletter Farbstoff entsteht, wenn man das durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure in derselben Weise wie oben gebildete Zwischenproduct in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron einlaufen lässt.

Wendet man an Stelle von Diamidodiphenoläthern Benzidin oder Tolidin an, so erhält man Zwischenproducte, welche mit α-Naphtolsulfosäure rothviolette Farbstoffe liefern.

V. Tolidin, α-Naphthionsäure und Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Wird Tetrazoditolylchlorid am besten in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylaminmonosulfosäure zusammengebracht, so bildet sich, wie bekannt, ein Zwischenproduct, welches durch das Patent No. 39096 geschützt worden ist.

Durch weitere Einwirkung desselben auf alkylirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entsteht dann ein prachtvoller blaurother Farbstoff, der sich durch seine grössere Verwandtschaft zur Baumwolle von den Farbstoffen des Hauptpatentes sehr vortheilhaft auszeichnet.

Auch hier lässt sich wieder an Stelle von Tolidin, Benzidin oder Diamidodiphenoläther unter Erzielung eines Nüancenunterschiedes verwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Zwischenproducten, welche die Eigenschaft zeigen, in Combinationen mit Phenolen, Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren Farbstoffe zu bilden, die ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, durch Einwirkung von 1 Molecül der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläthern (wie Methyl- oder Aethyläther) auf 1 Molecül einer methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Vergl. B. I. S. 481.

No. 43204. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben und dessen Disulfosäuren.

Dritter Zusatz zu No. 41761 vom 21. December 1886.

Vom 8. Juni 1887 ab.

Ausgelegt d. 11. August 1887. — Ertheilt d. 14. März 1888.

Durch das Patent No. 41761 wurde die Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen auf alkylirte β-Naphtylaminsulfosäuren unter Schutz gestellt.

Es hat sich ergeben, dass ausserdem die Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther, des Diamidostilbens und der Diamidostilbendisulfosäure auf alkylirte Naphtylaminsulfosäuren einen hohen technischen Werth beanspruchen und sich wesentlich von den entsprechenden Farbstoffen aus den nicht alkylirten Säuren unterscheiden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe schliesst sich vollkommen der im Hauptpatent aufgeführten Methode an.

I. Farbstoff aus Tetrazodiphenoläther und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Eine Diamidodiphenoläther enthaltende kalte wässerige Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Natriumnitrit bestimmt worden ist, wird unter Anwendung von überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit diazotirt. Die so gebildete, in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung lässt man darauf langsam unter gutem Rühren zu einer wässerigen Lösung von Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure laufen, der soviel essigsaures Natron zugesetzt wird, dass alle mineralische Säure gebunden ist.

Zu 10 kg verbrauchtem Natriumnitrit sind 11 kg Nitrit entsprechend Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure erforderlich.

Man erhitzt nun zum Kochen, neutralisirt den sich als braunschwarzes Pulver ausscheidenden Niederschlag der Farbstoffsäure mit Alkali, salzt aus, filtrirt ab, trocknet und erhält ein braunschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit tiefbraunrother Farbe löst, ungebeizte Baumwolle sehr klar röthlich violett färbt und sich dadurch sehr wesentlich von dem entsprechendem Farbstoff der

β - Naphtylamin - δ - monosulfosäure unterscheidet.

II. Farbstoff aus Tetrazostilben und Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure.

Einen klaren blaurothen Farbstoff, der sich wenig von dem unter Beispiel II. des Hauptpatentes ausführlich beschriebenen Farbstoff unterscheidet, aber viel blauer ist als das entsprechende Product der nicht alkylirten Säure, erhält man bei der Einwirkung von Tetrazostilben auf Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure.

50 kg salzsaures Diamidostilben, sei dasselbe nun durch Reduction des von Strakosch (Ber. d. d. chem. Ges. VI. 328) beschriebenen p-Dinitrostilbens oder des durch Kochen von p-Nitrotoluol mit Alkali gebildeten rothen amorphen Körpers erhalten, werden in 2000 l Wasser gelöst, mit 50 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 25 kg Natriumnitrit in Tetrazostilben übergeführt.

Die so gebildete kalte Lösung lässt man darauf zu einer wässerigen Lösung von methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaurem Natron laufen, welche nach Versuch ca. 26 kg Nitrit verbraucht, stumpft die freie mineralische Säure durch Salze organischer Säuren z. B. durch essigsaures Natron ab und erwärmt zum Kochen. Es bildet sich dann der Farbstoff. Man neutralisirt mit Alkali, salzt aus und trocknet.

Wendet man an Stelle des Diamidostilbens dessen Disulfosäure an, so erhält man einen ebenfalls blaurothen, in Wasser jedoch leichter löslichen Farbstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blaurothen, Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindung der Diamidodiphenoläther, wie Methyl-, Aethyl- oder Amyläther, des Diamidostilbens und der Diamidostilbendisulfosäure auf Methyl- oder Aethyl-β-naphtylaminmonosulfosäure.

Ein aus Dianisidin und 2 Molecül Methyl-β-amidonaphtalin-δ-monosulfosäure dargestellter Farbstoff kommt als Heliotrop in den Handel, vergl. B. I. S. 480, 488.

No. 43125. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin bezw. Tolidin und α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure.

Zusatz zu No. 28753 vom 27. Februar 1884.

Vom 29. Juli 1887 ab.
Ausgelegt d. 1. December 1887. — Ertheilt d. 7. März 1888.

Combinirt man ein Molecül Tetrazodiphenyl oder 1 Molecül Tetrazoditolyl mit 1 Molecül α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure (Patentschrift No. 40571), so entstehen schwer lösliche Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und sich daher mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren lassen.

Von diesen zeichnen sich besonders diejenigen, welche mit β-Naphtylamin entstehen, durch eine klare Nüance aus.

1. Farbstoff aus Benzidin + α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure + β-Naphtylamin.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes lässt man zunächst eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid aus 9,2 kg Benzidin in eine Auflösung von 17,5 kg α-amidonaphtalin-δ-disulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in 500 l Wasser einlaufen, dabei scheidet sich das Zwischenproduct in Form eines dunkelrothen, pulverförmigen Nieder-

schlages ab. Letzteren lässt man sodann auf eine Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure von 21° B. und 500 l Wasser einwirken. Dabei entsteht die Säure des Farbstoffes, welche zum Kochen erhitzt, dann filtrirt und ausgewaschen wird. Hierauf nimmt man den Rückstand mit Soda auf und scheidet aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Kochsalz den Farbstoff ab. Letzterer wird abfiltrirt, abgepresst getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle bläulichroth.

2. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-α-disulfosäure + β-Naphtylamin.

Ersetzt man in Beispiel 1. die dort angegebene Menge Benzidin durch 10,6 kg Tolidin, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle ebenfalls bläulichroth färbt.

Patent-Ansprüche:

1. Die Combination von 1 Molecül eines Tetrazodiphenylsalzes oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Molecül α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure zu einem Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Molecül eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.
2. Das Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des in 1. genannten Zwischenproductes mit β-Naphtylamin.

No. 47026. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von rothen Azofarbstoffen aus Diamidostilben.

Vom 14. September 1888 ab.

Ausgelegt d. 15. November 1888. — Ertheilt d. 6. März 1889.

Wird 1 Molecül Tetrazostilbenchlorid mit 1 Molecül β-Naphtylamindisulfosäure R combinirt, so entsteht ein Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und sich daher mit noch mit 1 Molecül eines Phenols, eines Amins, oder einer Sulfosäure dieser Körper combiniren lässt.

Bei der Darstellung des Zwischenproductes kann man in folgender Weise verfahren:

21 kg Diamidostilben werden in 1000 l Wasser und 60 kg Salzsäure gelöst und nach Abkühlung durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 200 l Wasser in die Tetrazoverbindung übergeführt. Letztere lässt man sodann in eine Lösung von 35 kg β-naphtylamindisulfosaurem Natron (R) in 1000 l Wasser einfliessen. Dabei entsteht das oben erwähnte Zwischenproduct in Form eines braunschwarzen, unlöslichen Niederschlages. Letzteren lässt man 12 Stunden stehen und benutzt ihn sodann zur Darstellung der Azofarbstoffe, nachdem man ihn durch Filtration von der stark sauren Lösung getrennt hat.

Durch Combination des Zwischenproductes mit Naphtylamin oder dessen Sulfosäuren erhält man Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct roth bis braunroth färben.

Bei der Herstellung der Farbstoffe aus den beiden Naphtylaminen löst man 15 kg α- oder β-Naphtylamin in 200 l Wasser und 12 kg Salzsäure und trägt in die Lösung das aus 21 kg Diamidostilben erhaltene Zwischenproduct ein. Nach 12 stündigem Stehen wird die Mischung aufgekocht und filtrirt. Die als Rückstand bleibende Säure des Farbstoffs wird hierauf aus der Lösung mit Kochsalz abgeschieden, abgepresst und getrocknet.

Zur Darstellung der Farbstoffe aus der Naphtylaminsulfosäure verfährt man in der Weise, dass man das aus 21 kg Diamidostilben erhaltene Zwischenproduct in die alkalische Lösung von 25 kg naphtylaminsulfosaurem Natron in 200 l Wasser einträgt. Man lässt hierauf das Gemisch 12 Stunden

stehen, kocht dasselbe auf und fällt den gebildeten Farbstoff mit Kochsalz aus. Derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von rothen, die Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen aus Diamidostilben, darin bestehend, dass man, statt, wie im Patent No. 39756 angegeben ist, 1 Molecül Tetrazostilben mit 2 Molecülen Naphtylaminsulfosäure zu verbinden, 1 Molecül Tetrazostilben mit 1 Molecül β-Naphtylamindisulfosäure R combinirt und das so erhaltene Zwischenproduct mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Naphthionsäure, α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent, β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner oder β-Naphtylamin-δ-sulfosäure vereinigt.

No. 46953. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION in BERLIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tolidin und α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure.

Sechster Zusatz zu No. 28753.

Vom 8. April 1888 ab.

Ausgelegt d. 5. November 1888. — Ertheilt d. 27. Februar 1889.

In der Patentschrift No. 45776 ist die Herstellung zweier isomeren α-Naphtylamindisulfosäuren beschrieben. Die Benutzung der einen dieser Säuren, und zwar der α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure zur Darstellung von Azofarbstoffen ist bereits durch das Patent No. 43125 (Zusatz zum Patent No. 28753) geschützt.

Auch die isomere Säure, welche als α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure bezeichnet wird, liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle im Seifenbade schön und gleichmässig färben. Besonders schöne Producte entstehen, wenn man das aus 1 Molecül Tetrazoditolyl und 1 Molecül der α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure entstehende Zwischenproduct entweder mit 1 Molecül β-Naphtylamin oder mit 1 Molecül β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Patent No. 22547) combinirt.

1. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure + β-Naphtylamin.

Zur Darstellung lässt man eine Lösung von 10,6 kg Tetrazoditolylchlorid in eine Lösung von 17,5 kg α-amidonaphtalin-ε-disulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in 500 l Wasser einlaufen. Das sich zunächst bildende Zwischenproduct wird nach 12 stündigem Stehen in eine Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure (21° B.) und 500 l Wasser eingetragen. Dabei entsteht die Säure des Farbstoffes, welche nach Verlauf von 12 Stunden zum Kochen erhitzt, filtrirt und ausgewaschen wird. Der Rückstand wird mit Soda aufgenommen und aus der erhaltenen Lösung der Farbstoff ausgesalzen, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle bläulich roth.

2. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure + β-Naphtylamin-β-sulfosäure.

Ersetzt man in Beispiel 1. die angegebene Menge β-Naphtylamin und Salzsäure durch 13 kg β-naphtylamin-β-sulfosaures Natron und 3 kg Soda, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle gelblich roth färbt.

Patent-Ansprüche:

1. In dem Patentanspruch 1. des Patentes No. 41095 (3. Zusatz zum Patent No. 28753) der Ersatz der Naphtylamindisulfosäure

R durch die in der Patentschrift No. 45776 charakterisirte α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure.

2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des aus 1 Molecül Tetrazoditolylsalz mit 1 Molecül α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure nach Anspruch 1. dargestellten Zwischenproductes mit β-Naptylamin oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure.

No. 48074. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION in BERLIN und FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

(Eingereicht von L. Cassella & Co.)

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der nach dem Verfahren des Patents No. 43740 dargestellten F-Naphtylaminmonosulfosäure.

Vom 22. September 1886 ab.

Ausgelegt d. 28. Februar 1889. — Ertheilt d. 12. Juni 1889.

Wie bereits in der Patentschrift No. 43740 erwähnt ist, sind diejenigen Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazokörpern auf die F-Naphtylaminsulfosäure entstehen, von besonderer technischer Bedeutung.

Namentlich gilt dies von einem Farbstoff, der die Benennung Diaminroth 3 B erhalten hat und der aus Tetrazoditolyl und 2 Aequivalenten jener Säure entsteht.

Beispiel: 15,5 kg Tolidinsulfat werden in Wasser vertheilt und mit 7 kg Nitrit und 15 kg Salzsäure diazotirt und die Lösung zu einer mit 15 kg Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 25 kg F-naphtylaminsulfosaurem Natron in 500 l Wasser eingerührt. Nach einiger Zeit wird der braunrothe Niederschlag abfiltrirt.

Der Farbstoff färbt Baumwolle in alkalischem Bade schön blauroth, sowie Wolle in neutralem Bade völlig walkecht. Charakteristisch ist die Löslichkeit seiner Salze, von denen das Natronsalz schwer, das Magnesium- und Kalksalz in siedendem Wasser unlöslich sind, die freie Farbstoffsäure ist unlöslich in Wasser.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes durch Combination von 1 Aequivalent Tetrazoditolyl mit 2 Aequivalenten der nach Patent No. 43740 erhaltenen Naphtylaminsulfosäure F analog der durch Patentanspruch 3. des Patentes No. 28753 geschützten Combination von Tetrazodiphenyl mit gewissen Naphtylaminsulfosäuren.

Der Farbstoff wird von Cassella & Co als Diaminroth 3 B. von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. als Deltapurpurin 7 B. in den Handel gebracht.

No. 46711. Kl. 22. L. CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Verfahren zur Darstellung eines neuen rothen Farbstoffs.

Vom 23. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 14. Mai 1888. — Ertheilt d. 6. Februar 1888.

Nach dem gleichen Verfahren, nach welchem sich die Naphtolmonosulfosäure F des Patentens No. 42112, wie in der Patentschrift No. 43740 beschrieben ist, in die entsprechende Amidosäure überführen lässt, geht auch die in der Patentschrift No. 44079

beschriebene β-Naphtol-δ-disulfosäure in die entsprechende β-Naphtylamindisulfosäure über. Dieselbe wird als β-Naphtylamin-δ-disulfosäure bezeichnet.

Diese neue Säure unterscheidet sich wesentlich dadurch von den bisher bekannten Sulfoderivaten der Naphtylamine, dass sie, mit Tetrazodiphenyl verbunden, einen rothen Farbstoff liefert, welcher in hervorragender Weise licht- und säurebeständig ist.

Das Tetrazodiphenyl liefert bekanntlich, mit 2 Aequivalenten Naphthionsäure verbunden, einen rothen Farbstoff (Congo), welcher äusserst empfindlich gegen Licht und Säure ist, mit β-Naphtylamin-α-monosulfosäure ein gelbes, mit β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ein unlösliches, mit β-Naphtyl-γ-monosulfosäure ein schwer lösliches, orangegelbes Product (die Werthlosigkeit dieser Producte ist bereits in der Patentschrift No. 35615 hervorgehoben). Die β-Naphtylaminmonosulfosäure F des Patentes No. 43740 liefert mit Tetrazodiphenyl einen rothen Farbstoff, der aber schon durch die Kohlensäure der Luft braun gefärbt wird und daher technisch werthlos ist. Die β-Naphtylamindisulfosäure R ergiebt ein rothes Product von sehr geringem Färbevermögen, die β-Naphtylamin-γ-disulfosäure (Patent No. 35019) einen gelben, unbeständigen Körper.

Es ist hiernach ersichtlich, dass die Wahl der Naphtylaminsulfosäure von ausschlaggebender Bedeutung bei der Bildung der Tetrazodiphenylfarbstoffe ist, und dass bisher ausser dem säure- und lichtunechten Derivat der Naphthionsäure kein Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und einer Naphtylaminsulfosäure technisch verwerthbar gewesen ist. Auch ist in der Literatur kein der neuen Verbindung isomerer Farbstoff beschrieben, welcher aus 1 Aequivalent Benzidin und 2 Aequivalenten Naphtylamindisulfosäure entstanden wäre. Die patentirten Farbstoffe aus R-Säure (Patent No. 41095) enthalten sämmtlich nur 1 Aequivalent Disulfosäure.

Zur Herstellung des neuen Farbstoffes verfährt man folgendermassen:

100 kg β-naphtol-δ-disulfosaures Natron werden mit 100 kg 25 proc. Ammoniak 12 Stunden auf ca. 200° C. erhitzt. Das Reactionsproduct wird angesäuert, die ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. In heissem Wasser löst sie sich leicht, in kaltem schwerer.

36 kg des Natronsalzes der so erhaltenen Säure werden in Wasser gelöst und zu dieser neutral gehaltenen Lösung wird eine Lösung von 14 kg Tetrazodiphenylsulfat hinzugegeben. Man hält die Temperatur einige Zeit auf 30° C., kocht dann auf und fällt aus der alkalisch gemachten Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes, darin bestehend, dass nach dem Patentanspruch 3. des Patentes No. 28753 1 Aequivalent Tetrazodiphenyl mit 2 Aequivalenten Naphtylamindisulfosäure combinirt wird, indem die nach diesem Anspruch verwendbaren Sulfosäuren durch diejenige Naphtylamin-δ-disulfosäure ersetzt werden, welche aus der β-Naphtol-δ-disulfosäure entsteht, wenn diese nach dem Verfahren des Patentes No. 43740 mit Ammoniak behandelt wird.

No. 46623. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Zusatz zu No. 42021.

Vom 17. December 1886 ab.

Aufgelegt d. 9. Juli 1888. — Ertheilt d. 30. Januar 1889.

In der Patentschrift No. 42021 sind diejenigen Farbstoffe beschrieben worden, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin

auf die im Patent No. 39925 charakterisirte β - Naphtylamin - δ - monosulfosäure erhalten werden.

Diese β-Naphtylamin - δ - monosulfosäure eignet sich nun in vorzüglicher Weise dazu, auf Grund des von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin durch das Patent No. 39096 zuerst kennen gelernten Verhaltens der Amine und Phenole, mit den Tetrazoverbindungen der Paradiamine Zwischenproducte zu bilden, welche durch Combination der einen noch freien Diazogruppe mit irgend welchen Farbstoffcomponenten zu einer Reihe neuer technisch werthvoller gemischter Azofarbstoffe führen, die sich vortheilhaft vor denjenigen Producten auszeichnen, welche mit den bisher bekannten β-Naphtylaminmonosulfosäuren erhalten wurden.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist das allgemein bekannte:

Man kuppelt 1 Molecül einer Tetrazoverbindung mit 1 Molecül der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure in essigsaurer Lösung und lässt das sich sofort bildende Zwischenproduct in die alkalische bezw. essigsaure Lösung eines Phenols oder Amins einlaufen.

I. Farbstoff aus Tolidin + 1 Molecül β - Naphtylamin - δ - monosulfosäure + 1 Molecül α-Naphtolmonosulfosäure.

Zu einer 10 kg Natriumnitrit entsprechenden Tetrazodiphenylchloridlösung, welche auf bekannte Weise erhalten wird, lässt man eine Lösung von 15,8 kg β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure einfliessen, der so viel essigsaures Natron zugesetzt wurde, dass alle freie mineralische Säure entfernt ist.

Das sich bildende Zwischenproduct scheidet sich sofort unlöslich ab, und wird nach 1 stündigem Stehenlassen in eine durch Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von 20 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron eingetragen.

Der sich direct ausscheidende Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet, er giebt ein schönes Violett.

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Molecül β - Naphtylamin - δ - monosulfosäure + 1 Molecül α-Naphtylaminmonosulfosäure.

Wird in Beispiel I. die α-Naphtolmonosulfosäure durch die äquivalente Menge α-Naphtylaminmonosulfosäure ersetzt, so lässt man das Zwischenproduct in die essigsaure Lösung der Naphthionsäure einlaufen und 12 Stunden stehen. Zur völlständigen Bildung des Farbstoffes wird auf 80° erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet; er giebt ein sehr feuriges Roth.

In diesen Beispielen kann das Tolidin durch die äquivalente Menge von Benzidin, Dianisidin und Benzidindisulfosäure, die α-Naphtolmonosulfosäure und α-Naphtylaminmonosulfosäure durch die entsprechende Menge eines der folgenden Amine und Phenole ersetzt werden:

Man gelangt bei Verwendung von 1 Molecül β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und 1 Molecül der unten aufgeführten Componenten zu folgenden Resultaten:

	Benzidin	Tolidin	Dianisidin	Benzidin-disulfosäure
α-Naphtylamin	stumpfes blaustichiges roth	blaustichiges roth (feurig)	blaustichiges bordeaux	stumpfes blaustichiges roth
β-Naphtylamin	fleischroth	blaustichiges roth (feurig)	gelbstichiges bordeaux (schwach)	blaustichiges roth
m-Phenylendiamin	stumpfes roth	stumpfes blaustichiges roth	gelbstichiges bordeaux	stumpfes roth
p-Sulfanilsäure	gelbroth	blaustichiges roth	blaustichiges bordeaux	blaustichiges roth
α-Naphtylaminmonosulfosäure	roth	gelbstichiges roth	blaustichiges bordeaux	blaustichiges roth
β-Naphtylaminmonosulfosäure	roth	gelbstichiges roth (feurig)	blaustichiges bordeaux	blaustichiges roth
β-Naphtylamindisulfosäure R	roth	roth	blaustichiges bordeaux	blaustichiges roth

	Benzidin	Tolidin	Dianisidin	Benzidin-disulfosäure
Phenol	orange	gelbstichiges roth	gelbstichiges bordeaux	blaustichiges roth
Salicylsäure	orange	gelbroth	blaustichiges bordeaux	blaustichiges roth
Resorcin	stumpfes rothbraun	stumpfes blaustichiges roth	blaustichiges bordeaux	stumpfes gelbstichiges roth
α-Naphtol	stumpfes blaustichiges bordeaux	blaustichiges bordeaux	lila	lila
β-Naphtol	blaustichiges roth (schwach)	blaustichiges roth (schwach)	blaustichiges roth	stumpfes blaustichiges roth
α-Naphtolmonosulfosäure	bordeaux	lila	rothstichiges blau	lila
β-Naphtol-α-monosulfosäure	gelbstichiges bordeaux	gelbstichiges bordeaux	rothstichiges blau	blaustichiges roth
β-Naphtol-β-monosulfosäure	blaustichiges bordeaux	lila	rothstichiges blau	blaustichiges roth
α-Naphtoldisulfosäure	gelbstichiges stumpfes bordeaux	gelbstichiges bordeaux	blaustichiges bordeaux	blaustichiges roth
β-Naphtoldisulfosäure R	blaustichiges bordeaux	lila	rothstichiges blau	lila
β-Naphtoldisulfosäure G	gelbstichiges bordeaux	lila	rothstichiges blau	stumpfes blaustichiges roth

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe des Patentes No. 42021, darin bestehend, dass an Stelle der dort beschriebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläthern auf 2 Molecüle β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Benzidindisulfosäure, nach dem im Patent No. 39096 angegebenen Verfahren, nur mit 1 Molecül β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und dann mit 1 Molecül α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, m-Phenylendiamin, Phenol, Salicylsäure, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G combinirt werden.

A. P. 395474 (Fr. Bayer)

No. 54084. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung eines rothen Disazofarbstoffes.

Vom 28. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 24. October 1889. — Ertheilt d. 24. September 1890.

Die β-Naphtol-γ-disulfosäure (Patent No. 36491) vereinigt sich mit Tetrazodiphenyl nur bis zur Bildung eines Productes, welches dem von Schultz (Berichte XVII, 461) beschriebenen Zwischenkörper analog ist und eine freie Diazogruppe enthält, selbst wenn man 2 Aequivalente oder mehr dieser Säure mit 1 Aequivalent Tetrazodiphenyl zusammenbringt. Lässt man hierauf 1 Aequivalent Phenol einwirken, so bildet sich ein Azofarbstoff, der in Folge seiner trüben Farbe und grossen Unbeständigkeit keinen Werth besitzt. Wenn man jedoch das basische Natronsalz dieses Körpers mit

ätherschwefelsauren Salzen oder Halogenalkylen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man gegen Säuren und Alkalien gänzlich unempfindliche, prachtvoll gelbrothe Farbstoffe, welche die technisch neue Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle wie Wolle und Seide in saurem, neutralem oder alkalischem Bade echt roth zu färben.

Durch diese hervorragenden Eigenschaften sind diese neuen Farbstoffe allen bisher dargestellten rothen Benzidinfarben weit überlegen, deren Säureunechtheit sich aus ihrer basischen Natur als Naphtylaminderivate erklärt, während aus den Naphtolen und deren Sulfosäuren bisher nur violett bis blau färbende Derivate erhalten werden konnten.

Die Darstellung geschieht in folgender Weise:

18,4 kg Benzidin werden diazotirt und die Tetrazoverbindung zu einer kalt gehaltenen Lösung von 40 kg β-naphtol-γ-disulfosaurem Natron gebracht. Nach kurzem Stehen setzt man 10 kg Phenol zu und wärmt an, bis alles in Lösung gegangen ist; man salzt aus und filtrirt. Der Niederschlag wird in 200 l Wasser, 200 kg Alkohol und 4,5 kg Natronhydrat gelöst, 12 kg Bromäthyl hinzugegeben und in geschlossenem Gefäss 24 Stunden auf 60° C. erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Farbstoff in glänzenden Krystallen ab.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines scharlachrothen Farbstoffes, indem man ein basisches Salz desjenigen Körpers, welcher nach dem Patent No. 40954 geschützten Verfahren durch Combination mit 1 Molecül β-Naphtol-γ-disulfosäure und 1 Molecül Phenol entsteht, mit Aethylhalogen oder -sulfat erhitzt.

A. P. 426345 (Weinberg). E. P. 1889 No. 12560.

Fr. P. 200152. Im Handel Diaminscharlach sowohl für Wolle in saurem wie für Baumwolle in alkalischem Seifenbade unter Zusatz von etwas Glaubersalz verwendbar.

Obiges Patent gab den Anlass zu einem Patentstreit, dessen Ausgang S. 341 kurz wiedergegeben wurde.

PATENTANMELDUNG C. 3327. Kl. 8. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Erzeugung eines rothen Disazofarbstoffs auf der Baumwollfaser.

Vom 4. Juni 1890. — Ausgelegt d. 17. Juli 1890. *Februar 1891 versagt.*

Gleiche Molecüle Tetrazodiphenyl und Phenol verbinden sich in alkalischer Lösung zu einem braunen sehr unbeständigen Zwischenproduct Diazodiphenyloxyazobenzol. Säuert man die Flüssigkeit stark an, so erhält man das gelbe Chlorhydrat des Zwischenkörpers von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N_2C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4N_2Cl. \end{array}$$

Dieser Körper ist sehr beständig und wird zum Färben von Baumwolle benutzt, indem man in seine wässerige Lösung mit Türkischrothöl vorgebeizte Baumwolle hineinbringt. Die gelbgefärbte Baumwolle wird dann durch eine alkalische Lösung von β-Naphtol gezogen. Es entwickelt sich sofort der scharlachrothe Farbstoff.

Man kann auch umgekehrt die Baumwolle zuerst in bekannter Weise mit Naphtol imprägniren und dann in das Bad des Diazodiphenyloxazobenzols eingehen und schliesslich durch ein Sodabad die Farbe hervorrufen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung eines echten rothen Farbstoffs auf der Faser, indem man Diazodiphenyloxyazobenzol auf der Faser auffärbt und die gefärbte Faser mit alkalischer β-Naphtollösung behandelt oder auf der mit Naphtol imprägnirten Faser mittelst Diazodiphenyloxyazobenzol die Färbung hervorruft.

No. 55138. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Paraamidobenzylsulfosäure.

Vom 30. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 2. December 1889. — Ertheilt d. 10. December 1890.

Die Paraamidobenzylsulfosäure ist bis jetzt noch nicht zur technischen Darstellung von Azofarbstoffen verwendet worden; dieselbe hat jedoch die Eigenschaft, sich mit Diazoverbindungen combiniren zu lassen, wodurch Farbstoffe entstehen, mit welchen ein ganz neuer Effect erzielt wird. Während die gewöhnlichen Farbstoffe aus Benzidin oder Tolidin die Faser wohl sehr stark anfärben, aber von derselben dem Bade nicht ganz entzogen werden, zeigen die mit Amidobenzylsulfosäure hergestellten gemischten Farbstoffe die ganz bemerkenswerthe Eigenschaft, dass dieselben von der Faser dem Bade nahezu ganz entzogen werden. Aus diesem Grunde dürften diese Farbstoffe für die Färberei eine viel grössere Bedeutung erlangen, als die bis jetzt bekannten sogen. substantiven Farbstoffe.

Die p-Amidobenzylsulfosäure wird aus der zuerst von Böhler (Ann. 154, S. 55) dargestellten p-Nitrobenzylsulfosäure dargestellt. Die Nitrobenzylsulfosäure jedoch entsteht in reinerem Zustande, als sie von Böhler erhalten wurde, aus dem leicht zugänglichen p-Nitrobenzylchlorid durch Kochen mit einer wässerigen Alkalisulfitlösung, wobei eine klare, meist gelblich gefärbte Lösung entsteht, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei von nitrobenzylsulfosaurem Alkali erstarrt. Durch Reduction der Nitrobenzylsulfosäure mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure erhält man p-Amidobenzylsulfosäure mit den von Mohr (Ann. 221, S. 219 ff.) angegebenen Eigenschaften.

Zur Farbstofffabrikation kann direct die durch Soda vom Zink befreite und filtrirte Reductionsmasse verwendet werden; ihr Gehalt an Amidobenzylsulfosäure wird durch Titration bestimmt.

Zur Darstellung eines schön blaurothen Farbstoffes verfährt man folgendermassen:

18,4 kg Benzidin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und zu einer Lösung von 21 kg amidobenzylsulfosaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron laufen gelassen. Nachdem sich das Zwischenproduct gebildet hat, wird eine Lösung von 24,6 kg naphthionsaurem Natron zugesetzt und der Ansatz acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wird mit Soda neutralisirt, der Farbstoff mit Salz gefällt, gepresst und getrocknet. Durch Ersatz des Benzidins durch Tolidin wird ein ähnlicher, noch feurigerer Farbstoff erhalten.

Wird die α-Naphtylaminsulfosäure durch β-Naphtylamin-β- oder -δ-sulfosäure ersetzt, so wird ein Farbstoff von scharlachrother Nüance erhalten. Anstatt zuerst das Zwischenproduct aus 1 Molecül Diazoverbindung mit 1 Molecül Amidobenzylsulfosäure darzustellen und dieses mit den Naphtylaminsulfosäuren zu combiniren, kann man auch die Zwischenproducte aus 1 Molecül Diazoverbindung und 1 Molecül Naphtylaminsulfosäure combiniren mit 1 Molecül Amidobenzylsulfosäure.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe, darin bestehend, dass 1 Molecül Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazostilben mit 1 Molecül p-Amidobenzylsulfosäure zu einem Zwischenproduct vereinigt und dieses weiter mit 1 Molecül Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder β-Naphtylamin-δ-sulfosäure combinirt wird.
2. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe durch Combination der p-Amidobenzylsulfosäure mit einem Zwischenproduct, welches unter Benutzung des durch Patent No. 39096 geschützten Verfahrens aus Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazostilben und Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder β-Naphtylamin-δ-disulfosäure bereitet wird.

Nähere Angaben über die genannten Farbstoffe, welche wohl eine Diazoamidogruppe enthalten dürften, liegen bisher nicht vor.

No. 43197. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben.

Zweiter Zusatz zu No. 39756 vom 22. Mai 1886.

Vom 20. April 1887 ab.

Ausgelegt d. 14. November 1887. — Ertheilt d. 14. März 1888.

Combinirt man 1 Molecül Tetrazostilbenchlorid mit 1 Molecül der Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571, so entsteht ein Körper, welcher noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren zu reagiren.

Zur Darstellung dieses Zwischenproductes lässt man aus 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben erhaltenes Tetrazostilben auf eine alkalische Lösung von 34,8 kg des Natronsalzes der oben genannten Naphtoldisulfosäure einwirken, wobei sich die neue Substanz in Form von schwerlöslichen braunen Kryställchen abscheidet. Wird nun dieser Körper mit je 1 Molecül Naphtol, Naphtolmonosulfosäure oder Naphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung combinirt, so entstehen Azofarbstoffe, welche Baumwolle im Seifenbade blau färben. Zur Darstellung dieser Farbstoffe gehören bei der Anwendung von 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben:

14,4 kg α-Naphtol,
14,4 kg β-Naphtol,
22,3 kg α-Naphtolsulfosäure (aus Naphthionsäure),
22,3 kg β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer'sche oder Bayer'sche Säure),
34,8 kg Natronsalz der β-Naphtoldisulfosäure R.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des aus 1 Molecül Tetrazostilben und 1 Molecül der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571 entstehenden Zwischenproductes.
2. Combination des nach Patentanspruch 1. erhaltenen Zwischenproductes mit α-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R.

No. 46971. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Neuerungen in dem durch die Patente 39756 und 43197 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben.

Vierter Zusatz zu No. 39756.

Vom 29. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 14. November 1888. — Ertheilt d. 27. März 1889.

Ersetzt man in den Patenten No. 39756 und 43197 bei der Herstellung von blauen Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776, so entstehen blaue Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfaser auszeichnen.

Zur Erläuterung der Farbstoffbildung dient folgendes Beispiel:

Farbstoff aus Diamidostilben und der neuen α-Naphtoldisulfosäure.

21 kg Diamidostilben werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 l Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 l Wasser in salzsaures Tetrazostilben übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 l Wasser einlaufen, wobei sich das so erhaltene Zwischenpro-

duct aus 1 Molecül Tetrazostilben und 1 Molecül Naphtoldisulfosäure bildet. Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reactionsproduct zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Combination mit dem Zwischenproduct angewendeten 35 kg des neuen naphtoldisulfosauren Natrons durch dieselbe Menge des trockenen Natronsalzes bezw. eines anderen Salzes einer der bekannten Naphtoldisulfosäuren, 15 kg Naphtol oder 25 kg naphtolmonosulfosaures Natron, so erhält man ebenfalls blauviolette Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen substantiven Farbstoffen aus der neuen α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776, darin bestehend, dass man diese neue Säure in den Patenten No. 39756 und 43197 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt und die hieraus mit Tetrazostilben erhaltenen Zwischenproducte mit α-Naphtol, β-Napthol, α-Naphtolmonosulfosäure von Neville & Winther, β-Naphtolmonosulfosäure von Schaeffer und α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776 combinirt.

Fr. P. 190140.

No. 43493. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen.

Zusatz zu No. 40954 vom 28. Januar 1886.

Vom 23. April 1887 ab.

Ausgelegt d. 21. November 1887. — Ertheilt d. 18. April 1888.

Bei weiterer Verfolgung der in der Patentschrift No. 40954 näher charakterisirten Erfindung hat sich ergeben, dass in ganz analoger Weise wie die früher genannten Verbindungen auch die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571 mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Zwischenproducte bildet, welche zur weiteren Combination mit Aminen oder Phenolen befähigt sind.

Diese Zwischenproducte werden dargestellt in der Weise, dass man eine Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl aus 18,4 kg Benzidin bezw. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 kg o-Tolidin auf eine alkalische oder essigsaure Lösung von 34,8 kg α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571 einwirken lässt, wobei sie sich als braungefärbte krystallinische Niederschläge abscheiden.

Die nach diesem Verfahren dargestellten Producte liefern bei der Einwirkung auf alkalische Lösungen von Phenolen Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct im Seifenbade färben.

Bei der Anwendung von 9,4 kg Phenol, 14,4 kg α-Naphtol, 24,6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron oder 34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron erhält man folgende Nüancen:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
Phenol	bläulichroth	rothbraun
α-Naphtol	blauviolett	rothviolett
α-Naphtolmonosulfosäure	violett	blauviolett
β-Naphtoldisulfosäure R	blau	blau

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenproducten, darin bestehend, dass man

1 Molecül Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl mit 1 Molecül der im Patent No. 40571 beschriebenen α-Naphtoldisulfosäure combinirt.

2. Combination der nach Patentanspruch 1. erhaltenen Zwischenproducte mit Phenol, α-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R.

No. 45342. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von violetten und braunvioletten Azofarbstoffen.

Zweiter Zusatz zu No. 40954 vom 28. Januar 1886.

Vom 1. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 2. Juli 1888. — Ertheilt d. 3. October 1888.

In dem Patent No. 43493 ist gezeigt worden, dass bei der Einwirkung von Phenol, α-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R auf die aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571 gebildeten Zwischenproducte Azofarbstoffe entstehen, welche Baumwolle direct färben. Ersetzt man die oben genannten Phenole und Sulfosäuren durch α Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β-Naphtol oder β-Naphtolmonosulfosäure, so entstehen Azofarbstoffe, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, Baumwolle direct zu färben.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht darin, dass man zunächst die im Patent No. 43493 beschriebenen Zwischenproducte aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571 herstellt und dieselben sodann mit 1 Molecül der vorhin bezeichneten Amine oder Phenole combinirt. Von den letzteren kommen auf 18,4 kg Benzidin (bezw. 21,4 kg o-Tolidin) und 34,8 kg α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 30571 zur Verwendung:

14,3 kg α-Naphtylamin, 14,3 kg β-Naphtylamin, 10,8 kg m-Phenylendiamin, 13,6 kg m-Dimethylphenylendiamin, 17,5 kg m-Oxydiphenylamin, 12,1 kg Dimethylamin, 11 kg Resorcin, 14,4 kg β-Naphtol, 22,4 kg β-Naphtolmonosulfosäure.

Bei den hier genannten Basen wird die Combination mit den Zwischenproducten in saurer, bei den Phenolen in alkalischer Lösung vorgenommen.

Die auf diese Weise erzielten Nüancen sind folgende:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
α-Naphtylamin	rothviolett	braunviolett
β-Naphtylamin	rothviolett	rothviolett
m-Phenylendiamin .	braunviolett	braunviolett
m-Dimethylphenylendiamin . .	braunviolett	braunviolett
m-Oxydiphenylamin	rothviolett	blauviolett
Dimethylanilin	braunviolett	rothviolett
Resorcin	braunviolett	braunviolett
β-Naphtol	blauviolett	blauviolett
β-Naphtolsulfosäure (Schaeffer)	blauviolett	blauviolett
β-Naphtolsulfosäure F	blauviolett	blauviolett

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes No. 40954 die daselbst genannte β-Naphtoldisulfosäure durch die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571 ersetzt, und zwar in der Weise, dass man die mit 1 Molecül dieser α-Naphtoldisulfosäure einerseits und mit 1 Molecül

Tetrazodiphenylsalz oder 1 Molecül Tetrazoditolylsalz andererseits erhaltenen Zwischenproducte combinirt mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Dimethylphenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β-Naphtol oder β-Naphtolmonosulfosäure.

E. P. 1888 No. 1346. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

No. 47068. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Neuerungen in dem durch die Patente No. 40954, 43493 und 45342 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen.

Dritter Zusatz zu No. 40954.

Vom 29. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 12. November 1888. — Ertheilt d. 6. Mäz 1889.

Ersetzt man in den Patenten No. 40954, 43493 und 45342 bei der Herstellung von Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776, so entstehen blauviolette und rothviolette Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen.

1. Farbstoffe aus Benzidin und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776.

Zur Herstellung des Tetrazodiphenyls werden mit 18,4 kg Benzidin mit 58 kg Salzsäure in 1000 l Wasser aufgelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser diazotirt. Das so erhaltene salzsaure Tetrazodiphenyl lässt man sodann in eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure einlaufen. Dabei entsteht ein Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen zu verbinden.

Lässt man dieses aus 1 Molecül Tetrazodiphenyl (aus 18,4 Benzidin) und 1 Molecül α-Naphtoldisulfosäure (aus 35 kg Natronsalz) gebildete Zwischenproduct auf eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes derselben α-Naphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung einwirken, so entsteht ein blauvioletter Farbstoff, welcher durch Ausfällen mit Kochsalz abgeschieden und durch Abpressen und Trocknen in fester Form gewonnen wird.

Wendet man zur Combination mit dem Zwischenproduct 15 kg α-Naphtol, 15 kg β-Naphtol oder 25 kg des Natronsalzes der α-Naphtolmonosulfosäure von Neville & Winther oder ebensoviel der β-Naphtolmonosulfosäure von Schaeffer an, so entstehen rothviolette Farbstoffe. Durch Einwirkung des Zwischenproductes aus Tetrazodiphenyl und der α-Naphtoldisulfosäure auf die äquivalente Menge Dimethyl-m-phenylendiamin wird ein braunvioletter Farbstoff erhalten.

2. Farbstoffe aus Tolidin und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776.

21,2 kg Tolidin werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 l Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser in salzsaures Tetrazoditolyl übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 l Wasser einlaufen, wobei sich das erhaltene Zwischenproduct aus 1 Molecül Tetrazoditolyl und 1 Molecül Naphtoldisulfosäure bildet.

Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 15 kg α-Naphtol eingetragen.

Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reactionsproduct zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Combination mit dem Zwischenproducte angewandten 15 kg α-Naphtol durch dieselbe Menge β-Naphtol oder 25 kg des Natronsalzes der Naphtolsulfosäuren von Neville & Winther, Cleve oder Schaeffer, so erhält man ebenfalls blauviolette Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Es wird bemerkt, dass die oben beschriebenen Farbstoffe auch in der Weise erhalten werden können, dass man die Einwirkung der verschiedenen Componenten auf das Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auch in umgekehrter Reihenfolge vornimmt. Man kann daher z. B. zunächst das Tetrazodiphenyl auf die α-Naphtolsulfosäure von Neville & Winther einwirken lassen und combinirt sodann das dabei entstandene Zwischenproduct mit der neuen α-Naphtoldisulfosäure.

Die aus den mit α-Naphtoldisulfosäure erhaltenen Zwischenproducten entstehenden oben erwähnten Farbstoffe zeigen folgende Nüancen:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
mit α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776)	blauviolett	blauviolett
„ α-Naphtol	rothviolett	blauviolett
mit β-Naphtol	rothviolett	blauviolett
„ α-Naphtolsulfosäure (Neville & Winther) . . .	rothviolett	blauviolett
„ β-Naphtolsulfosäure (Schaeffer)	rothviolett	blauviolett

Der aus Tetrazodiphenyl + α-Naphtoldisulfosäure + Dimethyl-m-phenylendiamin entstehende Farbstoff färbt braunviolett. Der aus Tetrazoditolyl + α-Naphtoldisulfosäure + α-Naphtolmonosulfosäure (von Cleve) gebildete Farbstoff färbt blauviolett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen substantiven Farbstoffen aus der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776, darin bestehend, dass man die neue Säure in den Patenten No. 40954, 43493 und 45342 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt und das aus 1 Molecül Benzidin und 1 Molecül der neuen Säure erhaltene Zwischenproduct mit α- oder β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure (Neville & Winther), β-Naphtolsulfosäure (Schaeffer), Dimethyl-m-phenylendiamin oder α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776 combinirt, oder das aus 1 Molecül Tolidin und 1 Molecül der neuen Säure erhaltene Zwischenproduct mit α- oder β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure (von Neville & Winther oder Cleve) oder β-Naphtolsulfosäure (von Schaeffer) vereinigt, oder auf die α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776) einwirken lässt.

E. P. 1888 No. 5909.

No. 47136. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Neuerungen in den durch die Patente No. 38802 und 40247 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben, aus einer neuen Naphtoldisulfosäure.

Vom 29. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 3. December 1888. — Ertheilt d. 13. März 1889.

Ersetzt man in den Patenten No. 38802 und 40247 bei der Herstellung von blauen Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776, so entstehen blaue Farbstoffe, welche sich vor den Farb-

stoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen.

Beispiel: 24,4 kg Dianisidin werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 l Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser in salzsaures Tetrazodianisol übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 kg trockenem Natronsalz der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 l Wasser einlaufen, wobei sich das erhaltene Zwischenproduct aus 1 Molecül Tetrazodianisol und 1 Molecül Naphtoldisulfosäure bildet. Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reactionsproduct zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Combination mit dem Zwischenproduct angewendeten 35 kg des neuen naphtoldisulfosauren Natrons durch dieselbe Menge des trockenen Natronsalzes bezw. eines anderen Salzes einer der bekannten Naphtoldisulfosäuren, 15 kg Naphtol oder 25 kg naphtolmonosulfosaures Natron, so erhält man ebenfalls blaue Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Die aus Dianisidin und der neuen α-Naphtoldisulfosäure erhaltenen Farbstoffe zeigen bei Weitem grünere Nüancen als alle bisher in den Handel gebrachten substantiven Baumwollfarbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen substantiven Farbstoffen aus der neuen α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45776, darin bestehend, dass man diese neue Säure in den Patenten No. 38802 und 40247 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt.

No. 44775. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571.

Dritter Zusatz zu No. 38802 vom 19. November 1885.

Vom 21. December 1887 ab.

Ausgelegt d. 7. Mai 1888. — Ertheilt d. 15. August 1888.

Durch die Patente No. 38802 und 40247 sind eine grosse Zahl blauer, direct färbender Farbstoffe geschützt, welche durch die Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Naphtolsulfosäuren entstehen.

Zur Zeit der Entnahme dieser Patente war nun ausser der β-Naphtol-δ-monosulfosäure, deren Farbstoffe mit Dianisidin den Gegenstand, des II. Zusatzes zum Patent No. 38802 bilden, auch die in dem Patent No. 40571 beschriebene α-Naphtoldisulfosäure S noch nicht bekannt. Auch diese Säure lässt sich, wie sich gezeigt hat, mit Dianisidin zu blauen Farbstoffen combiniren. Die Darstellung derselben geschieht in folgender Weise:

I. 31,7 kg salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther werden in 1000 l Wasser gelöst, mit 36 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 100 l Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine Sodalösung von 75 kg des Natronsalzes der nach dem Patent No. 40571 dargestellten Naphtoldisulfosäure S in 1000 l Wasser einfliessen, so dass die Lösung bis zum Schlusse alkalisch bleibt.

Man erhält so einen Farbstoff, welcher Wolle im neutralen Bade, Baumwolle im alkalischen Bade schön grünlichblau färbt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet.

II. Lässt man in Beispiel I. an Stelle von 75 kg des Natronsalzes der Naphtoldisulfosäure S nur die Hälfte einwirken, so dass auf 1 Molecül Dianisidin nur 1 Molecül der Naphtolsulfosäure entfällt, so bildet sich, ebenso wie dies in dem Patent No. 40247 gezeigt wurde, ein Zwischenproduct, welches noch eine Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Naphtolen und deren Sulfosäuren zu blauen Azofarbstoffen zu vereinigen.

Zur Darstellung dieses Zwischenproductes lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenoläther, hergestellt aus 31,7 kg salzsaurem Dianisidin, in eine essigsaure oder durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 36 kg α-naphtoldisulfosaurem Natron einfliessen. Combinirt man das so gebildete Zwischenproduct nun mit einer alkalischen Auflösung von Naphtolen oder deren Sulfosäuren, so bilden sich eine grosse Zahl blauer Farbstoffe von rothblauen bis grünblauen Nüancen.

Dabei kommen zur Verwendung:

14,4 kg α-Naphtol, 14,4 kg β-Naphtol, 22,3 kg α-Naphtolmonosulfosäure, 22,3 kg β-Naphtol-β-monosulfosäure, 22,3 kg β-Naphtol-δ-monosulfosäure, 34,8 kg β-Naphtoldisulfosäure R.

Die Abscheidung der Farbstoffe geschieht durch Aussalzen mit Kochsalz, Abpressen und Trocknen.

Die auf diese Weise erzeugten Farbstoffe färben Baumwolle direct im Seifenbade und zwar der aus:

α-Naphtoldisulfosäure S und α-Naphtol graublau,
α-Naphtoldisulfosäure S und β-Naphtol blau,
α-Naphtoldisulfosäure S und α-Naphtolmonosulfosäure grünblau,
α-Naphtoldisulfosäure S und β-Naphtol-β-monosulfosäure grünblau.
α-Naphtoldisulfosäure S und β-Naphtoldisulfosäure R grünblau.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen, direct färbenden Farbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Molecül der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenolmethyl- oder -aethyläthers mit 1 Molecül α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571 zu einem Zwischenproduct vereinigt und dasselbe dann mit je 1 Molecül α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtol-β- oder δ-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure S oder α-Naphtoldisulfosäure R zu Farbstoffen combinirt.

PATENTANMELDUNG B. 10485. Kl. 22.

BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffs aus o-Dianisidin und α-Naphtolmonosulfosäure 1,3.

Vom 4. März 1890. — Ausgelegt d. 19. Juni 1890.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauen Diazofarbstoffs durch Combination der Tetrazoverbindung des o-Dianisidins mit der α-Naphtolmonosulfosäure 1,3, welche entsteht, wenn man entweder die Diazoverbindung der Amido-G-Säure (D. R. P. 27378 und O. N. Witt, Ber. XXI 3487) durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so erhaltene Naphtalindisulfosäure 1,3 mit Aetzalkalien bei Temperaturen von 220—230° verschmilzt, oder wenn man die Amido-G-Säure durch Verschmelzen mit Alkali in Amidonaphtolmonosulfosäure G (Patentanmeldung F. 4328) umwandelt, diese in ihre Diazoverbindung überführt und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt.

E. P. 1890 No. 9537.

No. 52140. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung violetter bis blauvioletter substantiver Azofarbstoffe aus 1-8-Dioxynaphtalin.

Vom 30. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 19. August 1889. — Ertheilt d. 23. April 1890.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das von Erdmann (Ann. 247 S. 356) beschriebene 1-8-Dioxynaphtalin in Combination mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, o-Tolidins und Diamidostilbens Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle im stark alkalischen Bade violett bis blauviolett färben und im Gegensatz zu den entsprechenden Combinationen anderer Dioxynaphtaline sich einerseits durch ihre vollkommene Beständigkeit gegen Essigsäure, andererseits durch ihre grosse Affinität zur Faser auszeichnen.

Von den bisher bekannten und im Handel befindlichen substantiven Azofarbstoffen unterscheiden sich dieselben dadurch, dass sie sich aus ätzalkalischer Lösung fixiren und nach dem Spülen mit Wasser durch kochendes Wasser nicht wieder von der Faser abzuziehen sind.

Abweichend von den bisher an substantiven violetten Benzidin- und o-Tolidinfarbstoffen (Azoorseillin und Azoblau) gemachten Beobachtungen ist endlich, dass im vorliegenden Fall die mit o-Tolidin erhaltene Combination röthere Nüance zeigt, als die mit Benzidin erhaltene.

Beispiel: 9,2 kg Benzidinbase werden in 180 kg Wasser unter Zusatz von 44 kg Salzsäure (25 % HCl) heiss gelöst; nach dem Abkühlen werden 50 kg Eis zugegeben; hierauf diazotirt man mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 25 kg Wasser.

Die so erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 16,5 kg Dioxynaphtalin in 4 kg Aetznatron und 5000 l Wasser, welcher 41 kg krystallisirtes Natriumacetat zugesetzt wurden, einlaufen.

Nach 2stündigem Rühren wird der entstandene Farbstoffniederschlag auf dem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet.

Derselbe löst sich schwer in heisser Sodalösung, leicht in kalter verdünnter Lauge mit bläulichrother Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle in stark alkalischem Bade blauviolett.

Verwendet man 10,6 kg o-Tolidinbase an Stelle der in vorstehender Vorschrift angegebenen 9,2 kg Benzidinbase, so erhält man gleichfalls einen violetten substantiven Farbstoff von rötherer Nüance; bei Anwendung von 10,5 kg Diamidostilbenbase entsteht ein dem obigen Benzidinderivat in der Nüance ähnlicher Farbstoff. Wendet man Soda an Stelle des in vorstehender Vorschrift angegebenen Acetats an, so entstehen neben den obigen Farbstoffen leicht Diazokörper, welche wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkalien zum Färben nicht geeignet sind; es ist daher die Combination in essigsaurer Lösung vorzuziehen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Molecül der Tetrazoverbindung des Benzidins mit 2 Molecülen 1-8-Dioxynaphtalin (Erdmann, Ann. 247 S. 356).
2. Verfahren zur Darstellung eines violetten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Molecül der Tetrazoverbindung des o-Tolidins mit 2 Molecülen 1-8-Dioxynaphtalin.
3. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Farbstoffes durch Combination von 1 Molecül der Tetrazoverbindung des Diamidostilbens mit 2 Molecülen 1-8-Dioxynaphtalin.

Fr. P. 198897.

No. 53499. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes aus 1-8-Dioxynaphtalin.

Zusatz zu No. 52140 vom 30. April 1889.

Vom 9. Juni 1889 ab.

Ausgelegt d. 10. April 1890. — Ertheilt d. 30. Juli 1890.

Den in der Patentschrift No. 52140 beschriebenen violetten bis blauvioletten substantiven Farbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin ist noch als weiterer brauchbarer Farbstoff der durch Combination von 1-8-Dioxynaphtalin mit o-Dianisidin erhaltene Azofarbstoff hinzuzufügen.

Die Darstellung dieses Farbstoffes geschieht wie folgt: 6 kg o-Dianisidin werden in 100 kg Wasser unter Zusatz von 22 kg Salzsäure (25 % HCl) heiss gelöst; nach dem Abkühlen giebt man 50 kg Eis hinzu und diazotirt durch Hinzufügen von 3,5 kg Natriumnitrit, gelöst in 10 kg Wasser.

Die Disazoverbindung lässt man in eine zuvor mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 1-8-Dioxynaphtalin in 2 kg Aetznatron und 5000 l Wasser, welcher 20 kg krystallisirtes essigsaures Natron zugefügt wurden, einlaufen.

Nach 2stündigem Rühren wird der entstandene blaue Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet.

Der erhaltene Farbstoff löst sich schwer in heisser Sodalösung, in verdünnter Natronlauge dagegen leicht mit violetter Farbe; er färbt ungebeizte Baumwolle in stark alkalischem Bade blauviolett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Molecül der Disazoverbindung des o-Dianisidins mit 2 Molecülen 1-8-Dioxynaphtalin.

Fr. P. 198897. Der oben beschriebene Farbstoff scheint bisher noch nicht in den Handel gekommen zu sein.

No. 53567. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.

Vierter Zusatz zu 38802 vom 19. November 1885.

Vom 16. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 31. März 1890. — Ertheilt d. 6. August 1890.

Im Patent No. 38802 ist gezeigt worden, dass Tetrazodiphenoläther mit α- und β-Naphtol und deren Mono- und Disulfosäuren werthvolle blaue, direct färbende Azofarbstoffe liefern; im ersten Zusatz hierzu (Patent No. 40247) ist darauf hingewiesen, dass diese Tetrazoverbindungen sich mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren zu Zwischenproducten vereinigen, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und befähigt sind, sich mit einem Molecül eines anderen Phenols, Amins oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren wiederum zu neuen Farbstoffen zu verbinden; durch den Anspruch sind unter anderem auch die so darzustellenden Farbstoffe aus Dioxynaphtalinen und deren Sulfosäuren geschützt.

Es hat sich gezeigt, dass man die bei der Entnahme des Patentes No. 38802 bekannten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren auch durch die damals noch nicht beschriebenen isomeren Dioxynaphtalinsulfosäuren ersetzen

kann, welche durch Verschmelzen der β-Naphtalindisulfosäuren G und R (Patent No. 3229) entstehen. Man erhält so ebenfalls blaue bis grünblaue Farbstoffe, welche sich vor den isomeren Producten vortheilhaft durch grössere Lichtechtheit auszeichnen.

Man stellt diese Farbstoffe in derselben Weise, wie die in den oben erwähnten Patenten beschriebenen, dar, indem man die Tetrazodiphenoläther auf eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von Dioxynaphtalinmonosulfosäure einwirken lässt.

31,7 kg salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther wird in 1000 l Wasser gelöst, mit 36 kg Salzsäure (21° B.) versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 60 l Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 60 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron R einlaufen.

Man erhält so einen tiefblauen Niederschlag, der, abfiltrirt und getrocknet, jenen direct färbenden Azofarbstoff darstellt, der Baumwolle im alkalischen Bade ähnlich wie Benzoazurin G anfärbt aber nicht so grosse Verwandtschaft wie dieses zur Baumwolle besitzt.

Ersetzt man in diesem Verfahren die Dioxynaphtalinmonosulfosäure R durch die aus G-Säure gebildete Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, so bildet sich ein, wenn auch in seiner Nüance etwas stumpferes, so doch gutziehendes, Baumwolle grünblau anfärbendes Product, welches grüner als Azurin G ist.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 38802 und 40571 zur Darstellung blauer, direct färbender Farbstoffe, darin bestehend, dass man Tetrazodiphenolmethyl- oder -äthyläther auf die durch Verschmelzung der β-Naphtoldisulfosäuren R und G des Patentes No. 3229 zu erhaltende Dioxynaphtalinmonosulfosäure R und G einwirken lässt.

No. 56500. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe.*)

Vom 24. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 10. April 1890. — Ertheilt d. 11. März 1891.

Die Tetrazoverbindungen der ätherificirten Oxydiphenylbasen sowie die Tetrazodiphenoläther vereinigen sich mit Dioxynaphtalinen und deren Sulfosäuren (namentlich Monosulfosäuren) zu blauen Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen, welche theilweise noch grünstichiger sind, als die blaustichigen Marken der bisher im Handel befindlichen Combinationen von Tetrazodiphenoläthern und Naphtolsulfosäuren.

Von Dioxynaphtalindisulfosäuren werden angewandt, die durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren R und G (D. R. P. 3229) der β-Naphtoldisulfosäure J (D. R. P. 44079) und der α-Naphtoldisulfosäure S (D. R. P. 40571) entstehen. Selbstverständlich bilden sich auch hier bei Einwirkung gleicher Molecüle Tetrazoverbindung und Dioxynaphtalinsulfosäure Zwischenproducte, welche sich mit einem 2. Molecül einer anderen Dioxynaphtalinsulfosäure zu blauen, direct färbenden Azofarbstoffen vereinigen lassen.

Das Verfahren der Darstellung entspricht hierbei genau dem des D. R. P. 40247.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem durch D. R. P. 46134 geschützten Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen darin bestehend, dass man

a) die Aether des Tetrazomonoxydiphenyls resp. des Tetrazomonoxydiphenyltolyls statt auf die dort genannten Phenolsulfosäuren auf diejenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren einwirken lässt,

*) Im Auszuge mitgetheilt.

welche sich aus der β-Naphtoldisulfosäure R und G (D. R. P. 3229), F (D. R. P. 44079) und der α-Naphtoldisulfosäure S (D. R. P. 40571) durch Verschmelzen mit Alkali bilden.

b) die Aether des Tetrazomonoxydiphenyls resp. des Tetrazomonoxyphenyltolyls (1 Molecül) auf 1 Molecül jener unter a) erwähnten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren zur Darstellung von Zwischenproducten einwirken lässt und diese mit 1 Molecül einer anderen Dioxynaphtalinmonosulfosäure combinirt.

No. 55648. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Disazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.

Vom 13. October 1889 ab.

Ausgelegt d. 5. Juni 1890. — Ertheilt d. 14. Januar 1891.

Die γ-Amidonaphtolsulfosäure (welche man durch Ersetzung der einen Sulfogruppe der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Hydroxyl erhält) liefert, mit Diazoverbindungen combinirt, eine Reihe neuer und werthvoller Farbstoffe. Die Gegenwart der zwei verschiedenartigen, auf die Bindung der Azogruppe wirkenden Gruppen OH und NH_2 scheint diese Bindung in hohem Grade zu festigen, da die Farbstoffe echt gegen Licht, Chlor, schweflige Säure und Chromat sind; hervorragend ist auch die Intensität der Farben und die Affinität zur Faser, auf welcher der einmal fixirte Farbstoff durch Waschen oder Walken kaum verändert wird.

Es lassen sich aus der Amidonaphtolsulfosäure zwei tinctoriell wie chemisch verschiedene Gruppen von Azofarbstoffen gewinnen.

In schwach saurer Lösung reagiren Diazoverbindungen derart, dass die Azogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe tritt; es entstehen hydroxylirte Naphtylaminazofarbstoffe.

In alkalischer Lösung weist jedoch die Hydroxylgruppe der Azogruppe den Platz an, und man erhält amidirte Naphtolazofarbstoffe.

Besonders werthvoll sind die Combinationen mit den Tetrazoverbindungen aus den p-Diaminen. Amidonaphtolsulfosäure vereinigt sich mit $^1/_2$ Molecül und mit 1 Molecül, im letzeren Falle Zwischenkörper bildend, welche sich in bekannter Weise weiter mit Aminen und Phenolen verbinden. Diese sämmtlichen Derivate, sowohl die gemischten als die normalen Disazofarbstoffe, zeigen eine grosse Affinität zur ungebeizten Baumwolle, welche im neutralen, salzhaltigen oder alkalischen Bade intensiv gefärbt wird.

Während die Naphtolsulfosäuren violette bis blaue, die Naphtylaminsulfosäuren rothe Disazofarbstoffe liefern, erhält man bei der alkalischen Combination der Amidonaphtolsulfosäure tief schwarze Farbstoffe, welche noch den weiteren Unterschied von jenen Körpern zeigen, lichtecht zu sein. Die in schwach saurer bezw. neutraler Lösung gebildeten Farbstoffe sind violettroth; sie sind lichtecht und beständig gegen Säuren.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin werden diazotirt und mit einer alkalischen Lösung von 48 kg Amidonaphtolsulfosäure vermischt. Es bildet sich sofort ein schwarzer Niederschag, der nach kurzem Stehen abfiltrirt wird; er färbt ungebeizte Baumwolle intensiv schwarz.

Die Nüancen (Färbungen auf Baumwolle) der in dieser Weise gebildeten verwandten Farbstoffe sind folgende:

Amine	In alkalischer Lösung gebildet	In saurer Lösung gebildet
Benzidin	schwarz	rothviolett
o-Tolidin	blauschwarz	rothviolett
o-Methylbenzidin	violettschwarz	rothviolett
Diamidoäthyloxydiphenyl	schwarzblau	violett
Dianisidin	schwarzblau	violett
Diamidostilben	schwarz	rothviolett

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen durch Combination von 2 Aequivalenten γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung mit 1 Aequivalent der Diazoverbindungen von folgenden Paradiaminen: Benzidin, o-Tolidin, o-Methylbenzidin, Dianisidin, Diamidostilben, Diamidoäthyloxydiphenyl.
2. Verfahren zur Darstellung von violetten Disazofarbstoffen durch Combination von 2 Aequivalenten γ-Amidonaphtolsulfosäure in neutraler oder schwach saurer Lösung mit 1 Aequivalent der in 1. bezeichneten Disazoverbindungen.

Folgende nach obigem Patent dargestellte Baumwollfarbstoffe kommen in den Handel:

Diaminschwarz B aus Benzidin und 2 Mol Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch combinirt). Enthält noch eine freie Amidogruppe und lässt sich auf der Faser diazotiren und weiter combiniren, vergl. das folgende D. R. P.

Diaminblauschwarz aus Aethoxybenzidin und 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch combinirt).

Diaminviolett aus Benzidin und 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure (sauer combinirt).

Diaminechtroth aus Benzidin, 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure (sauer combinirt) und 1 Mol. Salicylsäure.

No. 53799. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Vom 1. April 1890 ab.

Ausgelegt d. 5. Mai 1890. — Ertheilt d. 27. August 1890.

Diejenigen Azofarbstoffe, welche aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diamidostilbens einerseits und derjenigen Amidonaphtolsulfosäure, welche man beim Verschmelzen der β-Naphtylamindisulfosäure G mit Aetznatron erhält, andererseits darzustellen sind und ungebeizte Baumwolle rothstichig schwarz färben, zeigen die Eigenschaft, auf der Faser durch Natriumnitrit in Diazoverbindungen überzugehen, welche weiterhin mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu intensiv blauen oder schwarzen Azofarbstoffen combinirt werden können.

Das Verfahren zur Erzeugung solcher Farbstoffe besteht darin, dass man beispielsweise mit Diaminschwarz BN, dem Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und Amidonaphtolsulfosäure G, gefärbte Stränge zunächst in ein kaltes, schwach saures Nitritbad eintaucht. Nach kurzer Zeit zeigen die zuerst rothstichig blauen Stränge eine rein grünblaue Nüance, welche der Diazoverbindung des Farbstoffes eigenthümlich ist.

Bringt man sie nach vorherigem guten Spülen in ein alkalisches, kaltes Bad von β-Naphtol, so nehmen sie eine tief blauschwarze Farbe an. Die Tiefe der Färbung übersteigt das Doppelte der ursprünglichen Färbung; die Nüance ist bedeutend blaustichiger und die Echtheit gegen Säure und Alkali fast absolut.

Folgende Tabelle enthält die Farbentöne der aus Diaminschwarz BN gewonnenen Farbstoffe, und zwar in Spalte 2 die Farbe der Diazoverbindung des Farbstoffes, in Spalte 3 die Farbe des fertigen combinirten Azofarbstoffes. Ersetzt man das in Diaminschwarz enthaltene Benzidin durch Diamidostilben, so erhält man ähnliche, bei Anwendung von Tolidin oder Dianisidin grünere Farbtöne.

Die Kuppelungen der Phenol- und Amidophenolkörper werden in alkalischer, die der Amine in essigsaurer Lösung vorgenommen.

Diaminschwarz DN diazotirt und combinirt mit folgenden Verbindungen	Die Diazoverbindung des Farbstoffes ist gefärbt	Der fertige combinirte Azofarbstoff ist gefärbt
Phenol	grünblau	bläulich schwarz
Resorcin	stumpfgrün	grünschwarz
Salicylsäure	grünblau	blauschwarz
m-Phenylendiamin	stumpfgraugrün	grünschwarz
α-Naphtol	röthlich blau	violettschwarz
α_1-α_2 Naphtolmonosulfosäure (Piria)	blau	blauschwarz
α_1-α_3 Naphtolmonosulfosäure (Clève-Laurent)	blau	blauschwarz
α_1-α_4 Naphtolmonosulfosäure (Schöllkopf)	blau	blauschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf)	röthlich blau	röthlich schwarz
α-Naphtoldisulfosäure (D. R. P. No. 45776)	blau	blauschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (D. R. P. No. 38281)	blau	blauschwarz
β-Naphtol	grünblau	blauschwarz
β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer)	röthlich blau	röthlich schwarz
β_1-β_3 Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer)	blau	blauschwarz
β_1-β_4 Naphtolmonosulfosäure F	grünblau	blauschwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	grünblau	blauschwarz
β-Naphtoldisulfosäure G	röthlich blau	röthlich schwarz
β-Naphtoldisulfosäure F	grünblau	blauschwarz
α-Naphtolcarbonsäure	grünblau	blauschwarz
α-Naphtolcarbonsulfosäure	rothblau	violettschwarz
β-Naphtolcarbonsäure	grünblau	blauschwarz
β-Naphtolcarbonsäure (Schm. P. 216°)	grünblau	blauschwarz
β-Naphtolcarbonsulfosäure (aus der bei 216° schmelzenden Naphtolcarbonsäure)	grünblau	blauschwarz
α_1-α_4-Dioxynaphtalin	blau	blauschwarz
α_1-β_1-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon)	rothblau	röthlich schwarz
β-Dioxynaphtalin (aus Bayer'scher Säure)	röthlich blau	röthlich schwarz
β_1-β_4-Dioxynaphtalin	blau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Schöllköpf)	rothblau	violettschwarz
Dioxynaphtalindisulfosäure (Schöllkopf)	rothblau	violettschwarz
Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonosulfosäure F	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalindisulfosäure (aus Naphtoltrisulfosäure)	grünblau	blauschwarz
α-Naphtylamin	stumpfrothblau	schwarz
α-Naphthionsäure	röthlich blau	schwarz
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève-Laurent)	röthlich blau	schwarz
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Schöllköpf)	blau	blauschwarz
β-Naphtylamin	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphthionsäure (Brönner)	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphtylaminmonosulfosäure F	grünblau	blauschwarz
Aethyl-β-naphtylaminmonosulfosäure F	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphtylamindisulfosäure R	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphtylamindisulfosäure G	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphtylamindisulfosäure F	blau	schwarz
β_1-β_4-Amidonaphtol	blau	schwarz
α_1-β_1-Amidonaphtoläther	röthlich blau	röthlich schwarz
Amidonaphtolmonosulfosäure G	grünblau	blauschwarz
Amidonaphtolmonosulfosäure (aus sulfonirter Dahl-scher β-Naphtylaminmonosulfosäure)	rothblau	violettschwarz

Einige dieser Farbstoffe enthalten noch Amidogruppen und lassen sich auf der Faser nochmals diazotiren und mit Phenolen, Aminen und dergl. combiniren. Es folgen einige Beispiele (vergl. die Darstellungsweise der voraufgehenden Tabelle):

	Diazoverbindungen als Zwischenstoffe	Zweifach combinirter Azofarbstoff
Der mit Hülfe von m-Phenylendiamin erhaltene Farbstoff weiter diazotirt und gekuppelt mit m-Phenylendiamin	grünblau	blauschwarz
mit β-Naphtol	blau	schwarz
ebenso der mit α-Naphtylamin erhaltene Farbstoff weiter mit α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure	röthlich blau	schwarz
mit β-Naphtol	grünblau	blauschwarz
der mit α_1-β_1-Amidonaphtoläther erhaltene Farbstoff weiter mit β-Naphtol	grünblau	blauschwarz
der mit Amidonaphtolsulfosäure G erhaltene Farbstoff mit Amidonaphtolsulfosäure G	blau	blauschwarz

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser durch aufeinanderfolgende Behandlungen von Baumwolle, welche mit Farbstoffen aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diamidostilbens und der Amidonaphtolsulfosäure G vorgefärbt ist, mit schwach sauren Lösungen von Natriumnitrit und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

No. 54662. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst Benzoylamidonaphtolsulfosäure.

Vom 8. Mai 1890 ab.

Ausgelegt d. 16. Juni 1890. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Beim Verschmelzen von 1-8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. 247, S. 318 und Schultz, Ber. d. d. ch. Ges. XX, 3161) mit der dreifachen Menge Aetzalkali unter Zusatz von etwas Wasser bei Temperaturen von 200—210° C. erhält man das 1-8-Amidonaphtol. Man erhitzt, bis eine Probe der Schmelze, in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtrirt, beim Erkalten keine Krystallisation von 1-8-Naphtylaminsulfosäure mehr zeigt. Die Abscheidung des Amidonaphtols geschieht am besten durch Zusatz von Glaubersalz zu der in Salzsäure gelösten Schmelze, wodurch das Sulfat des 1-8-Amidonaphtols als sehr schwer löslicher Niederschlag abgeschieden wird.

Das so erhaltene Amidonaphtolsulfat giebt bei der Einwirkung von etwa der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 15 bis 20° C. eine sehr schwer lösliche Monosulfosäure; das Ende der Sulfurirung erkennt man an der vollkommenen Löslichkeit einer mit Wasser gefällten Probe in verdünnter Sodalösung.

Durch Eintragen des Sulfurirungsgemisches in Eiswasser wird die Monosulfosäure abgeschieden; dieselbe kann durch Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt werden.

Diese Säure giebt mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, o-Tolidins, o-Dianisidins und des Diamidostilbens blaue substantive Baumwollfarbstoffe, welche jedoch wegen ihres stumpfen Tones ohne besonderen Werth sind.

Es hat sich nun gezeigt, dass durch Einführung von Säureradicalen der aromatischen wie der Fettreihe in die Amidogruppe dieser 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure Pro-

ducte entstehen, welche für die Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe von grossem Werth sind.

Mit der Tetrazoverbindung des Benzidins giebt die Acetyl- wie die Benzoylverbindung der 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure Farbstoffe, welche dem aus o-Dianisidin und α-Naphtol-α-sulfosäure dargestellten Benzazurin nahestehen; die o-Tolidin und o-Dianisidincombinationen dieser Säuren übertreffen das Benzazurin bei weitem an Reinheit und Schönheit des Farbentones. Die genannten Farbstoffe können jedoch nur in ätzalkalischem Bade gefärbt werden.

Durch Einführung von Sulfoxyl- oder Carboxylgruppen in das Farbmolecül werden die Farbstoffe löslicher und können in neutralem oder schwach alkalischem Bade zur Verwendung gelangen.

Derartige leichter lösliche Farbstoffe von hervorragender Schönheit sind namentlich durch Combination der auch im Patent No. 43524 verwendeten o-Diamidodiphensäure und der Benzidinmonosulfosäure (Patent No. 44779) mit der Benzoyl-1-8-amidonaphtolmonosulfosäure erhalten.

Die Darstellung der Benzoyl-1-8-amidonaphtolmonosulfosäure geschieht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung des Natronsalzes der 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure. Die durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedene Benzoylverbindung ist in reinem Wasser leicht löslich und wird durch Kochsalz gefällt.

Beispiel für die Darstellung der Farbstoffe.

35 kg o-Diamidodiphensäurechlorhydrat werden mit 100 l Wasser bis zur Bildung einer gleichmässigen Masse erwärmt; nach dem Abkühlen giebt man 58 kg Salzsäure (25 % HCl) hinzu und diazotirt nach Zusatz von 50 kg Eis mit einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 40 l Wasser.

Nach mehrstündigem Rühren wird die krystallinische Tetrazoverbindung in eine Lösung von 80 kg Benzoyl-1-8-amidonaphtolmonosulfosäure und 80 kg calcinirter Soda in 2500 l Wasser eingetragen. Nach zweitägigem Rühren fällt man den entstandenen Farbstoff durch Zusatz von 1500 l gesättigter Kochsalzlösung, kocht auf und filtrirt heiss. Der auf dem Filter bleibende Farbstoff wird gepresst und getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann man den Farbstoff nochmals in Wasser lösen und mit gesättigter Kochsalzlösung, deren Volumen etwa die Hälfte des Volumens der Farbstofflösung beträgt, fällen und nach dem Aufkochen auf dem Filter sammeln, pressen und trocknen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe durch Combination der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure oder der in der Patentschrift No. 44779 beschriebenen Benzidinmonosulfosäure mit der Benzoylverbindung derjenigen 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure, welche man erhält, wenn man auf das aus 1-8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. 247, S. 318 und Schultz, Ber. d. d. ch. Ges. XX, 3161) durch Verschmelzen mit Aetzalkalien entstehende 1-8-Amidonaphtol concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, bis eine Probe, mit Soda übersättigt, sich vollkommen löst.

E P. 1890 No. 9676. Die beschriebenen Farbstoffe scheinen bis jetzt nicht in den Handel zu kommen.

No. 49174. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren, thierische Faser mit substantiven Baumwollfarbstoffen echt zu färben.

Vom 24. Februar 1889 ab. *November 1889 erloschen.*

Die im Handel befindlichen substantiven Baumwollazofarbstoffe, welche sich von Paradiaminen ableiten, haben bisher für die Färberei animalischer Fasern, speciell der Wolle, noch wenig Bedeutung erlangt, weil sie auf derselben bis jetzt noch nicht genügend fixirt werden konnten.

Bei dem neuen Färbeverfahren wird

dieser Uebelstand vermieden und diese Gruppe von Farbstoffen in jeder Hinsicht echt aufgefärbt.

Werden nämlich die auf Wolle oder Seide nach dem üblichen Färbeverfahren, d. h. im sauren Bade oder mit Kochsalz fixirten substantiven Baumwollfarbstoffe mit einer dem Farbstoff entsprechenden Menge eines Zinksalzes gekocht, so wird das Zink von dem Farbstoff unter Bildung eines äusserst beständigen, festen Farblackes aufgenommen.

Die Nüance der Farbstoffe geht bei dieser Operation nicht verloren, und es widersteht jetzt die so behandelte, gefärbte animalische Faser der Walke und kann mit kochendem Wasser behandelt werden, ohne auch nur im geringsten abzufärben (zu „bluten").

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Echtfärben thierischer Faser mit substantiven Baumwollazofarbstoffen, welche sich von Paradiaminen ableiten, darin bestehend, dass die nach den üblichen Verfahren mit solchen Farbstoffen gefärbte thierische Faser mit einem oder mehreren verschiedenen Zinksalzen gekocht wird.

No. 50463. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zum Färben mit Benzoazurin, Azoviolett und Heliotrop.

Vom 17. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 12. August 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Werden die in den Patentschriften No. 38802, 40247, 43204, 44650, 44775 und 47136 beschriebenen Farbstoffe, welche der Einwirkung von Tetrazodiphenoläthern auf Amine, Phenole und deren Sulfosäuren entstammen, mit Lösungen von Metallsalzen versetzt, so ergiebt sich eine auffallende Verschiedenheit unter den entstehenden Niederschlägen.

Während die Farbentöne der mit der Mehrzahl der Metallsalze erzeugten Niederschläge stumpf sind und sich von den Farbentönen der directen Farbstoffniederschläge nur wenig unterscheiden, erzeugen speciell Kupfersalze prachtvolle Farblacke, welche ausserordentlich widerstandsfähig gegen Seife sind und somit den Schlüssel dazu liefern, diese Farbstoffe, welche nach dem directen Färben die unangenehme Eigenschaft zeigen, beim Waschen mit Seife abzufärben („zu bluten") widerstandsfähiger gegen Seife zu machen.

Kocht man z. B. einen Baumwollstrang, welcher mit Benzoazurin G des Handels (dem Farbstoff aus Tetrazodiphenoläther und α-Naphtol-α-monosulfosäure) gefärbt ist, einige Zeit mit einer schwachen Lösung von Kupfervitriol oder einem andern Kupfersalz, so wird der Lösung das Kupfer entzogen, indem sich auf der Faser eine Kupferverbindung des Farbstoffes bildet, welche nicht nur der Seife besser als der ursprüngliche Farbstoff wiedersteht, sondern ausserdem eine mehr nach Grün hinneigende blaue Nüance zeigt und daher werthvoller ist.

In noch viel höherem Maasse wird dieses Resultat erzielt, wenn man den aus Tetrazodiphenoläther und der sogenannten Cleve'schen α-Monosulfosäure dargestellten im Handel unter dem Namen „Benzoazurin 3 G" bekannten Farbstoff, nachdem er auf der Faser fixirt ist, mit Kupfersalzlösungen kocht. Hierbei wird das Product derartig vortheilhaft verändert, dass es kaum als Benzoazurin 3 G wiederzuerkennen ist, indem die blaue Nüance noch bedeutend mehr Grün aufweist.

In ähnlicher Weise wird das aus Tetrazodiphenoläther, 1 Molecül α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Molecül α-Naphtylaminmonosulfosäure dargestellte, im Handel unter dem Namen „Azoviolett" bekannte röthlich violett färbende Product durch Kochen mit Kupfersalzlösungen blau mit nur schwach violettem Schein, ohne beim nachherigen Seifen seine ursprüngliche Farbe (röthlich violett) wieder aufzunehmen.

So wird das aus Dianisidin und alkylirter

β-Naphtylaminmonosulfosäure dargestellte violettroth färbende Heliotrop violett, kurz, alle Producte der oben angeführten Patente verändern beim Kochen mit Kupfervitriol ihre Farbe, werden mehr blau und sind bedeutend widerstandsfähiger gegen Seifen.

Wendet man an Stelle von Kupfervitriol andere Metallsalze, z. B. Nickelsulfat oder Zinksulfat an, so wird dadurch zwar auch die Widerstandsfähigkeit gegen Seife erhöht, die Nüance dagegen nicht verändert.

Dazu kommt ein weiterer, wesentlich neuer technischer Effect. Die so behandelten Farbstoffe, welche bisher vorschriftsmässig nur wenig lichtecht waren, erwiesen sich nach dieser Behandlung als absolut lichtecht und bilden jetzt, soweit sie von blauer Farbe sind, vortreffliche Ersatzmittel für Indigo, welche ihm nicht nur ebenbürtig, sondern sogar überlegen sind. Auch der oft zu Klagen Anlass gebende Uebelstand, dass diese violetten oder blauen Farbstoffe in der Wärme, beim Trocknen oder bei der Appretur roth werden, wird durch diese Behandlung gänzlich beseitigt.

Aehnlich wie die Ausfärbungen auf Baumwolle verhalten sich die mit den Farbstoffen der obigen Patente auf Wolle erzeugten Färbungen, indem auch diese durch Kochen mit Kupfervitriol mehr grün und mehr walkecht, durch Behandlung mit Nickelsulfat ausschliesslich mehr seifenecht werden.

Nach den bis jetzt angestellten Versuchen scheint dieses eigenthümliche und interessante Verhalten nur den Abkömmlingen der Diamidodiphenoläther und analogen Producten zuzukommen, da sowohl die Farbstoffe des Benzidins, wie diejenigen des Toluidins, wenn man sie in der oben beschriebenen Weise behandelt, nicht werthvoller, sondern erheblich weniger brauchbar, nämlich meist stumpfer werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung licht und seifenechter Färbungen mit den den Diamidophenoläthern 'entstammenden, in den Patentschriften No. 38802, 40247 und 43204 beschriebenen Farbstoffen Benzoazurin G, 3 G, Azoviolett und Heliotrop, darin bestehend, dass man die auf der Faser in bekannter Weise fixirten Farbstoffe mit Salzen von Kupfer, Nickel oder Zink behandelt bezw. kocht.

A P. 418153 (Fr. Bayer). E. P. 1889 No. 3934. Fr. P. 196350. Oestr. P. Bd. 39, 2905. 23, 2892. Ital. P. 23, 25220.

Obiges sehr beachtenswerthe Verfahren ist besonders zur nachherigen Fixirung der mit Benzazurin G und 3 G erzielten Färbungen auf Baumwolle geeignet. Dieselben lassen sich nach vorhergegangener Behandlung mit Kupfersalzen (Kupfervitriol) hinsichtlich der Waschechtheit, Luftbeständigkeit und Nüance den Indigfärbungen an die Seite stellen und übertreffen dieselben noch durch Lichtechtheit, doch verlieren dieselben beim Waschen leicht wieder das Metallsalz und zeigen dann die frühere Unbeständigkeit. Kupfersalze scheinen durchgängig von Licht wenig angegriffen zu werden (Prud'homme).

No. 52858. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe.

Zusatz zu No. 50463 vom 17. Februar 1889.

Vom 16. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 10. März 1890. — Ertheilt d. 18. Juni 1890.

Im Hauptpatent No. 50463 ist ein Verfahren zur Darstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe, speciell der im Handel unter dem Namen Benzoazurin G, 3 G, Heliotrop und Azoviolett bekannten Producte beschrieben, welches darin besteht, Stoffe, welche auf übliche Weise mit jenen Farbstoffen gefärbt worden sind, nachträglich mit einer Metallsalzlösung zu behandeln.

Es ist nun weiter gefunden worden, dass

die blauen Farbstoffe, welche durch Einwirkung der Tetrazodiphenoläther auf Dioxynaphtalinmonosulfosäure (durch Verschmelzen von sog. R- und G-Salz zu erhalten) entstehen, und welche Combinationen den Erfindern schon seit langer Zeit bekannt sind, sich in gleicher Weise nach der im Hauptpatent No. 50463 angegebenen Färbevorschrift vortheilhaft behandeln lassen.

Der technische Effect dieses Verfahrens tritt speciell bei der Verwendung des Dioxynaphtalinsulfosäure - G - Farbstoffes hervor. Die mit diesem Farbstoff hergestellten Ausfärbungen gehen, mit Kupfervitriol behandelt, ebenso wie die mit Benzoazurin 3 G hergestellten in's Grünblau über, während bei dem Dioxynaphtalinsulfosäure-R-Farbstoffe ein solcher Unterschied in der Nüance nicht auftritt, ebensowenig rufen die Nickel- und Zinksalze einen Farbenumschlag hervor, jedoch sind nach dieser nachträglichen Behandlung mit Metallsalzlösungen die betreffenden Färbungen jetzt absolut echt gegen Licht und echter gegen die Walke.

Das Verfahren zur Erzielung dieser echten Färbungen ist genau dasjenige des Hauptpatentes, auf welches daher verwiesen wird.

Patent-Anspruch:

Neuerung im Verfahrung zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes No. 50463 die Farbstoffe: Benzoazurin G, 3 G, Heliotrop und Azoviolett durch die Farbstoffe aus 1 Molecül Tetrazodiphenoläther und 2 Molecülen Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus β-Naphtoldisulfosäure R oder G des D. R. P. No. 3229 ersetzt, indem man die auf bekannte Weise mit diesen Farbstoffen gefärbten Fasern nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit Kupfer-, Nickel- oder Zinksalzen behandelt oder kocht.

Vergl. D. R. P. 50463.

No. 52873. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe.

Zweiter Zusatz zu No. 50463.

Vom 24. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 10. März 1890. — Ertheilt d. 18. Juni 1890.

In der Patentanmeldung sind blaue direct färbende Azofarbstoffe beschrieben, welche entstehen, wenn man in dem Verfahren des Patentes 38802 und 40247 die dort aufgeführte Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch die neuen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren ersetzt, welche aus der Naphtoldisulfosäure der Patente 40571 und 44079 (nämlich aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571 oder der β-Naphtoldisulfosäure des Patentes 44079) durch Verschmelzen mit kaustischem Alkali zu erhalten sind.

Unterwirft man diese Farbstoffe ebenfalls dem im Hauptpatent 50463 beschriebenen Verfahren, so erzielt man dieselben Effecte in Bezug auf Licht- und Waschechtheit, sowie ähnliche Veränderungen der Farbentöne.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen, mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe, darin bestehend, dass man die im Verfahren des Hauptpatentes aufgeführten Farbstoffe durch diejenigen ersetzt, welche durch Einwirkung von

Tetrazodiphenoläthern auf diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren erhalten werden, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571 und der β-Naphtoldisulfosäure F des Patentes 44079 entstehen.

No. 44779. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins.

Vom 10. Januar 1888 ab.
Ausgelegt d. 7. Mai 1888. — Ertheilt d. 15. August 1888.

Von Griess ist Ber. 14, S. 300 ein Verfahren zur Darstellung von Benzidindisulfosäure durch Einwirkung der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf Benzidin mitgetheilt und alsdann in den Patenten No. 27954 und 33088 nachgewiesen worden, dass bei dieser Reaction unter Verwendung rauchender Säure stets Sulfone und Sulfonsulfosäuren gebildet werden.

Ferner ist durch das Patent No. 38664 gezeigt worden, dass sowohl bei dieser Einwirkung, als auch besonders bei dem $1^1/_2$ stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure auf 170° C. eine neue Sulfosäure des Benzidins, die Monosulfosäure, entsteht, welche sich von den bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Säuren wasserlösliche Salze zu bilden, charakteristisch unterscheidet.

Es hat sich nun herausgestellt, dass man diese beiden Sulfosäuren des Benzidins, die Mono- und Disulfosäure, dann ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° C. erhitzt.

a)
$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH_2\,(H_2SO_4) \\ | \\ C_6H_4 - NH_2\,(H_2SO_4) \end{array} = \begin{array}{l} \diagup SO_2OH \\ C_6H_3 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2\,(H_2SO_4) \end{array} + H_2O$$

b)
$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH_2\,(H_2SO_4) \\ | \\ C_6H_4 - NH_2\,(H_2SO_4) \end{array} = \begin{array}{l} \diagup SO_2OH \\ C_6H_3 - NH_2 \\ C_6H_3 - NH_2 \\ \diagdown SO_2OH \end{array} + 2\,H_2O$$

Auf diese Weise wird alles Benzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure glatt in ein Gemenge von Benzidinmono und -disulfosäure verwandelt, so dass unter Benutzung des in dem Patent No. 38664 angegebenen Trennungsverfahrens mit Leichtigkeit die Bildung dieser bisher schwer zugänglichen Substanzen in chemisch reiner Form ermöglicht ist.

Je nach der Dauer des Backens und der Höhe der Temperatur erhält man grössere oder geringere Mengen der Disulfosäure. Am besten operirt man in folgender Weise:

50 kg Benzidinsulfat werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und genau die einem Molecül äquivalente Menge monohydratische Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser (also 17,5 kg H_2SO_4) hinzugefügt. Man dampft den so gebildeten dünnen Brei in einem emaillirten Kessel zur Trockne ein, pulverisirt das entstandene saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Eisenblechen in dünnen Schichten aus und erhitzt es in einem Backofen auf ca. 200° C. Nachdem eine Vorprobe gezeigt, dass alles Benzidin in Sulfosäure übergeführt ist, was gewöhnlich nach 24 stündigem Erhitzen der Fall ist, wird die gebildete Schmelze gemahlen, durch Kochen mit Kalk in das Kalksalz verwandelt und mit Salzsäure in der Kälte bis zur schwach sauren Reaction augesäuert. Das Gemenge der gebildeten Mono- und Disulfosäure fällt dann als ein grauweisser Niederschlag aus und kann nach der im Patent No. 38664 angegebenen Methode getrennt werden.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Mono- und Disulfosäure des Benzidins zeigte sich in sämmtlichen Eigenschaften mit den in dem Patent No. 38664 und Ber. 14, S. 300

beschriebenen Substanzen identisch. Auch waren die aus ihnen erhaltenen Farbstoffe vollkommen gleich denen, welche in den Patenten No. 27954 und 38664 geschützt sind.

Wendet man nun an Stelle des Benzidins das saure schwefelsaure Salz des homologen o-Tolidins an, ohne an den sonstigen Bedingungen etwas zu ändern (also auf 50 kg o-Tolidinsulfat 16 kg H_2SO_4), so bildet sich ein Gemenge von Tolidinmono- und Disulfosäure.

Die Trennung der Tolidinmono- und -disulfosäuren beruht auf dem Verhalten dieser Säuren gegen Essigsäure.

Die Monosulfosäure ist in schwach essigsaurer Lösung unlöslich, während die Disulfosäure erst durch Zusatz von mineralischen Säuren abgeschieden wird.

In kaltem wie in heissem Wasser löst sich die Monosulfosäure nur wenig, und sie scheidet sich desshalb aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten nicht ab.

Die Säure wird durch wiederholtes Ausfällen aus Salzlösungen gereinigt und als ein körniger Niederschlag erhalten.

Die Salze zeigen in gleicher Weise ein geringes Krystallisationsvermögen, sie krystallisiren aus heissen, concentrirten Lösungen beim Abkühlen derselben nur als krystallinische Gebilde.

Wie die Benzidinmonosulfosäure, so giebt auch die Tolidinmonosulfosäure eine leicht lösliche Diazoverbindung.

Im Gegensatz zur Monosulfosäure ist die Tolidindisulfosäure in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, und es scheidet sich die Säure beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in weissen Nädelchen ab.

Die Salze der Säuren sind gleichfalls in wohl ausgebildeten Krystallformen zu erhalten; das Natronsalz krystallisirt in Würfeln, das Kalksalz in silberglänzenden, glimmerartigen Blättchen, das Barytsalz in Nadeln.

Die Diazoverbindung der Tolidindisulfosäure ist äusserst schwer löslich und von gelbem Aussehen. Diese Reaction verläuft auch dann noch glatt, wenn man die schwefelsauren Salze des Benzidins und Tolidins mit mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure, z. B. mit der doppelt berechneten Menge, zur Trockne eindampft und dem Backprocess unterwirft.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure, Benzidindisulfosäure, Tolidinmonosulfosäure, Tolidindisulfosäure durch Erhitzen der sauren schwefelsauren Salze des Benzidins oder Tolidins mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure während längerer Zeit auf Temperaturen bis 220° C.

Nähere Mittheilungen über Benzidinmono- und -disulfosäuren machten C. Duisberg und P. Griess, Ber. XXII. 2459, Zehra, Ber. XXIII. 3625.

Benzidinmonosulfosäure scheint gar nicht, Benzidindisulfosäure nur wenig zur Darstellung von Azofarbstoffen verwandt zu werden. Zu den von letzterer Säure abgeleiteten Farbstoffen gehört Benzoschwarzblau, eine Combination von Benzidindisulfosäure, α-Naphtylamin und 1,4 α-Naphtolsulfosäure

$$\begin{array}{l} C_6H_3(SO_3Na)N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_5OHSO_3Na \\ | \\ C_6H_3(SO_3Na)N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_5OHSO_3Na. \end{array}$$

No. 44784. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäuren.

Zusatz zu No. 33088.

Vom 9. Februar 1888 ab.

Ausgelegt d. 3. Mai 1888. — Ertheilt d. 15. August 1888.

Gegenstand des Patentes No. 27954 ist die Darstellung einer Reihe neuer Benzidinsulfonsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben. In dem Patent No. 33088 ist eine Methode zur praktischen Darstellung derselben beschrieben worden, welche auf der

einfachen und bequemen Herstellung des Benzidinsulfons selbst und der Ueberführung dieser Körper in Sulfosäuren basirt.

Es hat sich nun ergeben, dass sich dasselbe Verfahren in derselben bequemen Weise auch zur Darstellung des Tolidinsulfons und von Sulfonsäuren aus demselben verwerthen lässt, wenn an Stelle des im Patent No. 33088 verwendeten Benzidinsulfats das homologe Orto-Tolidinsulfat gesetzt wird.

Trägt man Ortho-Tolidinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure ein, so bildet sich bei Temperaturen unter 100° C. das Ortho-Tolidinsulfon, welches beim Erhitzen mit überschüssig rauchender Säure auf Temperaturen über 100—170° C. in Tolidinsulfon-mono- bezw. -disulfosäure übergeführt wird.

Am besten verfährt man in folgender Weise:

1 Theil Tolidinsulfat wird mit 4 Theilen rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydrid ca. 2 Stunden bis 80° C. erhitzt, das Reaktionsproduct auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Tolidinsulfonsulfat abgepresst, mit Alkali behufs Entfernung etwa vorhandener Sulfosäuren in die freie Base übergeführt, wiederum abfiltrirt, dann mit Alkohol zur Entfernung von etwa vorhandenem unverändertem Tolidin ausgekocht, in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge das Tolidinsulfat ausgefällt. Man erhält so in quantitativer Ausbeute das Tolidinsulfon als gelbgrünen amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter heisser Salzsäure leicht löst, beim Erkalten aber das salzsaure Salz als braungelbe Nadeln auskrystallisiren lässt. Das Sulfat ist in reinem Wasser schwer, in salzhaltigem Wasser leicht löslich. Beide Salze werden durch Kochen mit Wasser leicht zersetzt unter Bildung der Base.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich eine braun gefärbte, in Wasser schwer lösliche Tetrazoverbindung.

Trägt man nun das so gebildete Tolidinsulfonsulfat in rauchende Schwefelsäure ein und erhitzt auf 120° C. oder erhitzt man die zur Darstellung des Tolidinsulfons bei 80° C. erhaltene Schmelze auf 120° C. bis eine Probe in alkalischem Wasser löslich geworden, also alles Sulfon in Sulfonsäure übergeführt ist, so findet man nach dem Eingiessen der Schmelze in Wasser zwei neue, bis jetzt nicht bekannte Tolidinsulfonsulfosäuren, und zwar die Mono- und Disulfosäure, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass die Monosulfosäure aus ihren Salzen durch Essigsäure ausgeschieden wird, während dies die Disulfosäure nicht thut.

Man kann diese letztere Eigenthümlichkeit zur Trennung der beiden Sulfosäuren benutzen, und erhält dieselben dann als zwei in neutralem kalten Wasser schwer lösliche, gefärbte Substanzen, welche sich in Alkali leicht unter Bildung gelb gefärbter Salze auflösen, die durch Kochsalz aus der Lösung ausgeschieden werden. Während die Monosulfosäure in reinem kochenden Wasser unlöslich ist, löst sich die Disulfosäure in kochendem Wasser leicht auf und fällt aus der Lösung beim Erkalten auf Zusatz von Säure quantitativ wieder aus. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselben bilden sich gelbbraun gefärbte Tetrazoverbindungen, welche beide in Wasser schwer löslich sind. Alle drei Körper, sowohl das Tolidinsulfon wie dessen Mono- und Disulfosäuren geben in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit Amiden, Phenolen und deren Sulfosäuren brauchbare direct färbende Farbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent No. 33088 verwendeten Benzidinsulfats das Orthotolidinsulfat gesetzt wird.

Tolidinsulfon und dessen Sulfosäuren bilden sich erheblich schwieriger als die entsprechenden Benzidinderivate und scheinen bisher keine technische Verwendung gefunden zu haben.

No. 51497. Kl. 22. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. IN ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus der Benzidinsulfondisulfosäure.

Zusatz zu No. 27954 vom 5. December 1883.

Vom 4. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 17. October 1889. — Ertheilt d. 26. Februar 1890.

In der Patentschrift No. 27954 ist eine Reihe werthvoller violetter bis blauer, direct färbender Farbstoffe beschrieben worden, welche aus der dort charakterisirten Benzidinsulfondisulfosäure durch Einwirkung ihrer Tetrazoverbindung auf substituirte β-Naphtylamine erhalten werden.

Die dort aufgeführten Farbstoffcomponenten: Phenyl-β-naphtylamin und Dimethyl-β-naphtylamin lassen sich vortheilhaft durch ihre Homologen: o- und p-Tolyl-β-naphtylamin, Xylyl-β-naphtylamin, Monomethyl-, Monoäthyl- oder Monobenzyl-β-naphtylamin ersetzen, wobei mit p-Tolyl-β-naphtylamin ein grüneres, mit o-Tolyl-β-naphtylamin oder Monomethyl- oder Monoäthyl-β-naphtylamin ein rötheres, aber klareres Blau als mit Phenyl-β-naphtylamin erhalten wird.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen, Baumwolle direct färbenden Farbstoffe, welche auf Wolle durch ein einfaches Kochen mit Glaubersalz walkechtes Blau anfärben, erläutert folgendes Beispiel:

31 kg benzidinsulfondisulfosaures Natron werden in Wasser gelöst, mit Eis abgekühlt, mit Salzsäure angesäuert und unter allmählichem Hinzufügen einer Lösung von 10 kg Nitrit diazotirt.

Die Tetrazoverbindung scheidet sich vollständig in gelblich gefärbten Kryställchen ab. Dieselbe wird abfiltrirt und in eine salzsaure wässerige Lösung von 30 kg Monomethyl-β-naphtylamin eingetragen.

Auf Zusatz von essigsaurem Natron geht die Farbstoffbildung sofort vor sich. Die gebildete Farbstoffsäure wird nach einigem Stehen und Erwärmen auf 50° C. abfiltrirt und zur Ueberführung in den Farbstoff in Soda aufgelöst.

Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle, Baumwolle und Seide sehr schön waschecht grünlichblau.

An Stelle der wässerigen Lösung des salzsauren Monomethyl-β-naphtylamins kann man auch mit demselben Effect die freie Base, gelöst in Alkohol, Essigsäure oder einem anderen Lösungsmittel verwenden.

Ersetzt man das Monomethyl-β-naphtylamin durch Aethyl-β-naphtylamin, so erhält man ein Grünblau, mit Benzyl-β-naphtylamin ebenfalls ein Grünblau, mit o-Tolyl-β-naphtylamin ein rötheres Blau, mit p-Tolyl-β-naphtylamin und Xylyl-β-naphtylamin dagegen das grünlichste Blau.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus der Benzidinsulfondisulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle von Phenyl-β-naphtylamin und Dimethyl-β-naphtylamin in dem Verfahren des Patentes No. 27954 hier die Tetrazoverbindung der Benzidinsulfondisulfosäure auf Monomethyl-, äthyl-, benzyl-β-naphtylamin, o- und p-Tolyl-β-naphtylamin oder Xylyl-β-naphtylamin einwirken lässt.

A. P. 423550. A. Duisberg A. to Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Fr. P. 186928, 200091.

Nähere Angaben über Benzidinsulfondisulfosäure machten C. Duisberg und P. Griess, Ber. XXII. 2459.

No. 43100. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazodiphenyl-o-disulfosäure.

Vom 19. October 1886 ab.
Ausgelegt d. 31. October 1887. — Ertheilt d. 29. Februar 1888.

Durch Reduction der m-Nitrobenzolsulfosäure mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhält man die m-Hydrazobenzolsulfosäure, welche durch Behandeln mit Salzsäure in eine Disulfosäure des Benzidins verwandelt wird.

$$C_6H_4\begin{cases}(3)SO_3H\\(1)NH\end{cases} \quad \text{liefert} \quad C_6H_3\begin{cases}(4)NH_2\\(2)SO_3H\\(1)\end{cases}$$
$$C_6H_4\begin{cases}(1)NH\\(3)SO_3H\end{cases} \qquad\qquad C_6H_3\begin{cases}(2)SO_3H\\(4)NH_2\end{cases}$$

(Hydrazobenzol-disulfosäure) (Benzidin-o-disulfosäure).

Die so erhaltene Amidosäure lässt sich nun mit salpetriger Säure in eine Tetrazoverbindung überführen, welche mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu Azofarbstoffen combinirt. Lässt man von den letzteren Componenten nur 1 Molecül auf 1 Molecül der Tetrazoverbindung einwirken, so erhält man Zwischenproducte, welche mit 1 Molecül eines anderen Amins, Phenols oder deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren gemischte Azofarbstoffe liefern.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich dadurch vor den isomeren aus der Benzidindisulfosäure von Griess erhaltenen aus, dass sie Wolle in saurem Bade in klaren Nüancen färben, im alkalischen Seifenbade von Baumwolle jedoch nicht aufgenommen werden. Dagegen färben die Farbstoffe aus der Griess'schen Säure Wolle in saurem und Baumwolle im alkalischen Bade an. Sie besitzen aber keinen Werth, weil die Griess'sche Säure schwerer darstellbar ist und die daraus gewonnenen Farbstoffe technisch unbrauchbar sind.

Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele:

1. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und β-Naphtol.

34,4 kg Benzidindisulfosäure werden in 300 kg Wasser suspendirt mit 22 l Salzsäure versetzt und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 260 kg Wasser in die Tetrazoverbindung umgewandelt. Letztere lässt man in eine Lösung von 28,8 kg Naphtol in Natronlauge einfliessen und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Letzterer färbt Wolle gelbroth. Der entsprechende Farbstoff aus der Säure von Griess färbt Wolle rothviolett.

2. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtolsulfosäure.

Ersetzt man in dem soeben angeführten Beispiel die angegebene Menge β-Naphtol durch 49,2 kg Natronsalz derjenigen α-Naphtolmonosulfosäure, welche man durch Kochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser erhält, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle schön blauroth färbt. Der isomere, aus der Säure von Griess erhaltene Farbstoff färbt Wolle rothviolett.

3. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und Diphenylamin.

Ein Farbstoff, welcher Wolle gelb färbt, wird erhalten, wenn man die Tetrazodiphenyldisulfosäure auf eine alkoholische Lösung von Diphenylamin reagiren lässt. Man bedient sich zur Darstellung der Tetrazodiphenyldisulfosäure derselben Methode, welche bereits oben angegeben wurde. Geht man, wie in Beispiel 1., von 34,4 kg Benzidindisulfosäure aus, so kommen 33,8 kg Diphenylamin zur Verwendung. Der Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle gelbbraun.

4. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtylamin.

Zur Bereitung dieses Farbstoffes löst man 28,6 kg α-Naphtylamin in verdünnter Salzsäure auf und lässt auf diese Lösung die aus 34,4 kg Benzidindisulfosäure erhaltene Tetrazoverbindung einwirken. Der Farbstoff färbt Wolle rothbraun. Der isomere Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle schmutzigroth.

5. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtylaminsulfosäure.

Ersetzt man im Beispiel 4. die angegebene Menge α-Naphtylamin durch 63,4 kg

krystallisirtes naphtylaminsulfosaures Natron, so erhält man einen Farbstoff, welcher zum Färben von Wolle dienen kann. Die damit erhaltene Nüance ist gelbbraun. Der aus der Griess'schen Säure gewonnene Farbstoff färbt Wolle schmutzigroth.

6. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure, β-Naphtylamin und β-Naphtylaminmonosulfosäure (Patent No. 22547).

Lässt man die aus 34,4 kg Benzidindisulfosäure bereitete Tetrazoverbindung auf eine Lösung von 14,3 kg β-Naphtylamin in verdünnter Salzsäure einwirken, so entsteht ein Zwischenproduct, welches bei der Combination mit 24,5 kg β-Naphtylaminsulfosäure in alkalischer Lösung einen Farbstoff bildet, welcher Wolle braungelb färbt. Der entsprechende Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle schmutzigroth.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Molecül Tetrazodiphenyl-o-disulfosäure (hergestellt aus m-Nitrobenzolsulfosäure) mit 2 Molecülen β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure, Diphenylamin, α-Naphtylamin, α-Naphtylaminsulfosäure oder zuerst mit 1 Molecül β-Naphtylamin und dann mit 1 Molecül Naphtylaminmonosulfosäure (Patent No. 22547) combinirt wird.

Die beschriebenen Farbstoffe scheinen nicht in den Handel zu kommen.

Die o-Benzidindisulfosäure geht beim Schmelzen mit Alkalien in Diamidodiphenylenoxyd über. Vergl. das folgende D. R. P. 48709.

No. 48709. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd.

Vom 24. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 29. April 1889. — Ertheilt d. 31. Juli 1889.

Die o-Benzidindisulfosäure, welche bekanntlich durch Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung und Umlagerung der hierdurch zunächst entstehenden Hydrazobenzolsulfosäure erhalten wird, führt im Gegensatz zu der von Griess durch Sulfuriren von Benzidin erhaltenen m-Benzidindisulfosäure zu Tetrazofarbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade nicht färben. (Patent No. 43100.)

Diese Säure lässt sich nun mit Leichtigkeit in ein neues o-Derivat des Benzidins überführen, welches im Gegensatz zu der o-Benzidindisulfosäure direct ziehende Farbstoffe liefert.

Behandelt man nämlich die o-Benzidinsulfosäure mit kaustischen Alkalien (am besten im geschlossenen Gefäss) bei etwa 30—40 Atmosphären, so lässt sich dieselbe in Diamidodiphenylenoxyd überführen. Gleichzeitig entsteht neben diesem Körper, besonders wenn man bei niedrigerem Druck bezw. im offenen Gefässe arbeitet, noch ein anderes Product, welches als ein Zwischenproduct bei der Umwandlung der o-Benzidindisulfosäure in das Diamidodiphenylenoxyd zu betrachten ist.

Dasselbe ist in Natronlauge löslich, unlöslich in Soda, und geht beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Wasser in das Diamidodiphenylenoxyd über.

Darstellung des Diamidodiphenylenoxyds.

5 kg o-benzidindisulfosaures Natron werden in 46 kg Natronlauge (40 pCt.) eingetragen und im Autoclaven während 6 bis 8 Stunden auf 36 Atmosphären erhitzt.

In der erkalteten Schmelze hat sich das gebildete Diamidodiphenylenoxyd zum grössten Theil als Krystallkruste auf der Oberfläche abgeschieden und kann mechanisch entfernt werden.

Die zurückbleibende Schmelze selbst wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt, bis sie nur noch schwach alkalische

Reaction zeigt, und das sich hierbei noch abscheidende Diamidodiphenylenoxyd durch Filtration isolirt.

Zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene Diamidodiphenylenoxyd in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat das salzsaure Salz durch Kochsalz gefällt. Die Base selbst erhält man aus ihrem salzsauren Salz durch Neutralisiren mit kaustischem Alkali. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 150—152°, ist leicht löslich in ätherischen Lösungsmitteln, bildet mit Salzsäure ein leicht lösliches, mit Schwefelsäure ein schwer lösliches Salz.

Mit salpetriger Säure behandelt, liefert sie eine leicht lösliche, gelb gefärbte Tetrazoverbindung, welche in Verbindung mit Farbstoffcomponenten werthvolle, direct ziehende Farbstoffe liefert.

Mit β-Naphthionsäure erhält man so im Gegensatz zum Tetrazodiphenylchlorid, welches mit dieser Säure einen unlöslichen werthlosen Farbstoff giebt, einen leicht löslichen rothen Farbstoff von der Nüance des Deltapurpurin's 5 B.

Bei diesem Verfahren wird von dem oben erwähnten Zwischenproduct sehr wenig erhalten. Dasselbe erhält man in grösseren Mengen, wenn man die betreffenden Substanzen in den oben angegebenen Mengenverhältnissen nur 2 bis 3 Stunden bei 20 Atmosphären auf einander einwirken lässt, oder im offenen Gefäss bei höherer Temperatur und entsprechend längerer Einwirkungsdauer.

Es resultirt so eine unvollkommene Schmelze; beim Lösen derselben in Wasser und Abstumpfen der Natronlauge mit Salzsäure findet sich im Filtrat des abgeschiedenen Diamidodiphenylenoxyds neben unveränderter o-Benzidindisulfosäure das Zwischenproduct.

Säuert man das Filtrat an und neutralisirt mit Soda, so geht hierbei die o-Benzidindisulfosäure wieder in Lösung, während das Zwischenproduct ungelöst zurückbleibt. Dasselbe bildet mit Säuren leicht lösliche Salze, ist in Natronlauge löslich, unlöslich in Soda und bildet eine lösliche, gelbbraune Tetrazoverbindung, welche bei der Combination mit Aminen und Phenolen zu direct färbenden Farbstoffen führt.

Erhitzt man es für sich oder mit Hülfe eines Wasser entziehenden Mittels, so geht es unter Abspaltung von Wasser in Diamidodiphenylenoxyd über.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd, darin bestehend, dass man o-Benzidindisulfosäure mit kaustischem Alkali im offenen oder geschlossenen Gefäss bei 230—300° erhitzt.

A. P. 423569 (Ph. Ott A. to Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.) Farbstoffe Diamidodiphenylenoxyd, (vergl. D. R. P. 51570).

Fr. P. 184799, 197945. E. P. 1889 No. 7314, 7802.

Die in den folgenden Patenten beschriebenen Farbstoffe scheinen nicht in den Handel zu kommen.

No. 50140. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Diamidoditoluylenoxyd.

Zusatz zu No. 48709 vom 24. März 1889.

Vom 9. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 22. Juni 1889. — Ertheilt d. 13. November 1889.

In der Patentschrift No. 48709 ist gezeigt worden, dass sich die o-Benzidindisulfosäure durch Verschmelzen mit kaustischen Alkalien in Diamidodiphenylenoxyd überführen lässt.

Auch die der o-Benzidindisulfosäure nächsthöhere Homologe, die o-Tolidindisulfosäure, welche man durch Umlagerung der durch alkalische Reduction von o-Nitrotoluol-m-sulfosäure zu erhaltenden Hydrazotoluolsulfosäure erhält, lässt sich mit kaustischem

Alkali verschmelzen, und es wird in diesem Falle das Diamidoditoluylenoxyd gebildet.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Base ist das gleiche, wie es im Hauptpatent für das Diamidodiphenylenoxyd angegeben ist.

5 kg o-tolidindisulfosaures Natron werden in 46 kg 40 proc. Natronlauge eingetragen und im Autoclaven während 6—8 Stunden erhitzt.

In der erhaltenen Schmelze hat sich das gebildete Diamidoditoluylenoxyd als eine ölige Masse abgesetzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction neutralisirt und das öligabgeschiedene Diamidoditoluylenoxyd abgehoben. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in sein schwefelsaures Salz übergeführt, welches sehr schwer löslich ist.

Die Base selbst konnte bisher nicht in fester Form erhalten werden; sie stellt eine zähe syrupartige Masse dar, welche sich unzersetzt destilliren lässt. Sie liefert eine gelblich gefärbte, lösliche Tetrazoverbindung.

Die sich von ihrer Tetrazoverbindung ableitenden, direct färbenden Farbstoffe sind gelber als die entsprechenden Diamidodiphenylenoxydfarbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diamidoditoluylenoxyd nach dem in dem Patente No. 48709 beschriebenen Verfahren, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten o-Benzidindisulfosäure zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd hier die o-Tolidindisulfosäure mit kaustischem Alkali im offenen oder geschlossenen Gefäss bei 230—300° erhitzt.

Vergl. D. R. P. 48709.

No. 51570. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd.

Vom 24. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 14. October 1889. — Ertheilt d. 26. Februar 1890.

In dem Patent No. 48709 ist ein Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd aus o-Benzidindisulfosäure beschrieben und bereits angegeben, dass sich von dieser Base Farbstoffe ableiten, welche im Gegensatz zu denen aus der als Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung dienenden o-Benzidindisulfosäure in hohem Grade die werthvolle Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade direct anzufärben.

Das Diamidodiphenylenoxyd lässt sich sehr leicht diazotiren und bildet eine lösliche, gelblich gefärbte Tetrazoverbindung.

Wie alle Tetrazoverbindungen, vereinigt sie sich sowohl mit 2 Molecülen irgend eines Farbstoffcomponenten, als auch mit 1 Molecül unter Bildung eines sogenannten Zwischenproductes und dann mit irgend einem anderen Farbstoffcomponenten zu sogenannten gemischten Farbstoffen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Gruppe substantiver Baumwollfarbstoffe schliesst sich eng an das für die Paradiamine, wie Benzidin, Tolidin etc. allgemein bekannte an.

Die Amine werden am besten in essigsaurer, die Phenole in alkalischer Lösung gekuppelt; erstere bedürfen zu ihrer Bildung einer längeren Einwirkungsdauer, während letztere sofort gebildet werden.

Die Zwischenproducte stellt man auf die bekannte Weise dar, dass man die Tetrazoverbindung in eine essigsaure Lösung eines Molecüls eines Amins oder eines Phenols einlaufen lässt und dann das gebildete Zwischenproduct in eine essigsaure oder alkalische Lösung eines Amins oder

Phenols, je nach der Natur des zur Verwendung gelangenden Componenten, einträgt.

I. Farbstoffe mit 2 Molecülen eines und desselben Farbstoffcomponenten.

a) Spritlösliche Farbstoffe.

Bei Einwirkung von 1 Molecül Tetrazodiphenylenoxyd auf 2 Molecüle irgend eines Amins, Phenols, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, werden spritlösliche Farbstoffe erhalten, welche auf bekannte Weise durch Eintragen in 3 Theile rauchender Schwefelsäure wasserlöslich gemacht werden.

1. Diamidodiphenylenoxyd und 2 Molecüle α-Naphtylamin etc.

10 kg Diamidodiphenylenoxyd werden unter Zusatz von 12 kg Salzsäure (20° B.) in Wasser gelöst und eine wässerige Lösung von 7 kg Nitrit allmählich zulaufen gelassen.

Nach kurzem Stehen ist die Tetrazoverbindung gebildet und lässt man dieselbe nun in eine salzsaure Lösung von 16 kg α-Naphtylamin einlaufen. Auf Zusatz von essigsaurem Natron entsteht sofort ein dicker Brei.

Nach 24 stündigem Stehen wird auf 80° erwärmt, angesäuert, abfiltrirt und getrocknet.

Zur Löslichmachung wird der erhaltene spritlösliche Farbstoff in 3 Teile Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt eingetragen und stehen gelassen, bis sich eine Probe im alkalischen Wasser mit rein rother Farbe löst.

Es wird auf Eis gegossen, die Farbstoffsäure abfiltrirt und der Farbstoff durch Umlösen der Säure und Aussalzen auf übliche Weise isolirt.

Dieser Farbstoff färbt blauer, als das aus dem spritlöslichen Congo zu erhaltende Product.

β-Naphtylamin liefert ein gelbes Product, Anilin ein Gelbroth.

2. Diamidodiphenylenoxyd und 2 Molecüle α-Naphtol etc.

Lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenylenoxyd entsprechend 5 kg Nitritgehalt in eine alkalische Lösung von 12 kg α-Naphtol einlaufen, so entsteht ein unlöslicher Farbstoff, der durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht wird; er färbt bordeauxartig.

Bei Einhaltung derselben Versuchsbedingungen und Sulfuriren der so entstehenden Producte erhält man mit Phenol ein Gelb, Resorcin ein Roth, β-Naphtol ein Braun $\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin ein Braun, $\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin ein Braun.

b) Wasserlösliche Farbstoffe.

3. Diamidodiphenylenoxyd und 2 Molecüle β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schaeffer) etc.

Eine 5 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung der Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd wird in eine essigsaure Lösung von 20 kg β-Naphtylaminmonosulfosäure einlaufen gelassen.

Nach 24 stündigem Stehen wird auf 80° erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht.

Man erhält so einen leicht löslichen, in der Nüance des Deltapurpurins 5 B färbenden Farbstoff.

Durch Ersetzung der β-Naphthionsäure (Schaeffer) durch die unten aufgeführten Amidosäuren erhält man folgende Resultate:

- m-Sulfanilsäure röthlich gelb,
- α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther) lebhaft blauroth,
- α-Naphtylaminmonosulfosäure(Clève)feurig blauroth,
- β-Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure) lebhaftes feurig blauroth,
- α-Naphtylamindisulfosäure (Schöllkopf) blauroth,
- β-Naphtylamindisulfosäure R blauroth.

4. Diamidodiphenylenoxyd + 2 Molecüle α-Naphtolmonosulfosäure (Piria) etc.

Eine Lösung von Tetrazodiphenylenoxyd entsprechend 5 kg Nitritgehalt, lässt man in eine alkalische Lösung von 20 kg α-Naphtolmonosulfosäure einlaufen, es entsteht sofort ein sich leicht lösender bordeauxfärbender Farbstoff.

Bei Anwendung der unten aufgezählten Componenten erhält man mit:

- Salicylsäure gelb,
- β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer) bordeaux,

β-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776) bordeaux,
β-Naphtoldisulfosäure R bordeaux,
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure bordeaux,
$\beta_1 - \alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure bordeaux.

II. Gemischte Farbstoffe.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Art von Farbstoffen schliesst sich vollständig an dasjenige an, wie es für Benzidin, Tolidin etc. längst bekannt ist, und besteht darin, dass man 1 Molecül der Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd mit 1 Molecül eines Amins, Phenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren einwirken lässt.

Die erste Kuppelung geschieht in essigsaurer Lösung, die zweite, je nach der Natur des zur Verwendung gelangenden Componenten in alkalischer oder essigsaurer Lösung.

Spritlösliche Farbstoffe erhält man nach diesem Verfahren, wenn zwei Componenten, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, angewendet werden; die so erhaltenen Producte müssen durch Sulfuriren löslich gemacht werden.

Vortheilhafter ist es jedoch, als ersten Componenten direct ein eine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthaltendes Amin oder Phenol zu benutzen, indem man so direct zu löslichen Farbstoffen gelangt.

5. Diamidodiphenylenoxyd und 1 Molecül α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt) + 1 Molecül α-Naphtolmonosulfosäure.

Die Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylenoxyds von 10 kg Nitritgehalt wird in eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure einlaufen gelassen und das nach einigem Stehen gebildete Zwischenproduct in eine alkalische Lösung von 25 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen.

Der sofort gebildete Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet; er färbt bordeauxartig.

Ersetzt man in diesem Beispiel einerseits die α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt) als ersten Componenten durch α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville und Winther), α-Naphtolsulfosäure (α_1—α_2) und Salicylsäure und andererseits die α-Naphtolsulfosäure durch irgend einen der unten aufgeführten Componenten, so erhält man mit

	α-Naphtylaminmonosulfosäure Neville - Winther	Salicylsäure	α-Naphtolmonosulfosäure ($\alpha_1 - \alpha_2$)
m-Sulfanilsäure	gelbroth	röthlich gelb	braun
m-Toluylendiaminsulfosäure	roth	orange	braun
Diphenylaminsulfosäure	roth	orange (röthlich)	braun
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève)	blauroth	gelbroth	bordeaux
β-Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure)	feurig blauroth	gelbroth	bordeaux
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	blauroth	gelbroth	bordeaux
β-Naphtylamindisulfosäure R	blauroth	gelbroth	bordeaux
Phenol	gelbroth	gelb	braun
Resorcin	roth	rothgelb	rothbraun
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin	rothbraun	braun	bordeaux
$\beta_1 - \alpha_1$-Dioxynaphtalin	rothbraun	braun	bordeaux
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure	rothbraun	braun	bordeaux
$\alpha_1 - \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure	rothbraun	braun	bordeaux

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung direct ziehender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd einwirken lässt:

a) auf 2 Molecüle eines der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren:

Anilin,
m-Sulfanilsäure,
α-Naphtylamin,

β-Naphtylamin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther und Clève),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schaeffer und F-Säure),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
α- und β-Naphtol,
α-Naphtolmonosulfosäure (α_1—α_2),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776),
β-Naphtoldisulfosäure R,
α-Naphtolcarbonsäure,
α-Naphtolsulfocarbonsäure,
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin,
$\beta_1 — \beta_1$-Dioxynaphtalin,
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure,
$\alpha_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

b) auf 1 Molecül α - Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther), Salicylsäure, α-Naphtolmonosulfosäure (α_1—α_2) zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf ein anderes Molecül eines der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren:

m-Toluylendiaminsulfosäure,
Diphenylaminsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther und Clève),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776),
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin,
$\alpha_1 — \beta_1$-Dioxynaphtalin,
$\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure,
$\alpha_1 — \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Vergl. D. R. P. 48709.

No. 54154. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus Diamidoditoluylenoxyd.

Zusatz zu No. 51570 vom 24. April 1889.

Vom 12. Mai 1889 ab.
Ausgelegt d. 2. Juni 1890. — Ertheilt d. 1. October 1890.

In dem Patent No. 51570 ist eine Reihe neuer äusserst werthvoller Tetrazofarbstoffe beschrieben, welche sich von dem Diamidodiphenylenoxyd ableiten.

Es hat sich nun gezeigt, dass die sich von dem nächst höheren Homologen des Diamidodiphenylenoxyds, dem Diamidoditoluylenoxyd, welches sich nach dem Patent No. 50140 leicht aus der Orthotolidindisulfosäure durch Verschmelzen mit kaustischem Kali erhalten lässt, ableitenden Farbstoffe in gleicher Weise ein hohes technisches Interesse beanspruchen, da diese Producte blauer als die entsprechenden Tolidinfarbstoffe färben. Dieselben sind jedoch etwas gelber als die Diamidodiphenylenoxydfarbstoffe.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Gruppe direct ziehender Farbstoffe lehnt sich naturgemäss an das aller direct färbenden Farbstoffe, im Speciellen an das des Hauptpatentes an.

Beispiel I. (1 Molecül Diamidoditoluylenoxyd + 2 Molecüle α-Naphtylamin) sulfurirt.

Eine Lösung der Tetrazoverbindung von Diamidoditoluylenoxyd von 10 kg Nitritgehalt wird in eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Nach Zusatz von essigsaurem Natron wird nach 24 stündigem Stehen auf 80° erwärmt, mit Salzsäure angesäuert und abfiltrirt. Der abgeschiedene, unlösliche Farbstoff wird auf bekannte Weise durch Eintragen in 3 Theile Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt wasserlöslich gemacht.

Das so erhaltene Product färbt stumpf blauroth.

Beispiel II. 1 Molecül Diamidoditoluylenoxyd + 2 Molecüle α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther).

Eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Tetrazoditoluylenoxyd wird in eine essigsaure Lösung von 40 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wird auf 80° erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht.

Der so erhaltene Farbstoff färbt blauer als der entsprechende Tolidinfarbstoff, welcher im Handel unter dem Namen Benzopurpurin 4 B bekannt ist.

Bei Ersetzung der α-Naphthionsäure (Neville-Winther) durch die unten aufgeführten Amidosäuren erhält man folgende Resultate:

- α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève) lebhaftes Braunroth,
- β-Naphtylamin-β-monosulfosäure lebhaftes Roth,
- β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure feuriges Blauroth,
- α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) lebhaftes Roth,

Beispiel III. 1 Molecül Diamidoditoluylenoxyd + 2 Molecüle α-Naphtolsulfosäure (α_1-α_2).

Eine Lösung von Tetrazoditoluylenoxyd von 10 kg Nitritgehalt lässt man in eine alkalische Lösung von 20 kg α-Naphtolmonosulfosäure einlaufen.

Der Farbstoff bildet sich sofort, ist in alkalischer Lösung roth und färbt röther als der entsprechende Farbstoff aus Tolidin, das sogenannte Azoblau.

Bei Anwendung der unten aufgeführten Componenten erhält man mit:

- Salicylsäure Gelb,
- β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer) Bordeaux,
- α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776) Röthlichblau,
- β-Naphtoldisulfosäure R Röthlichblau.
- Dioxynaphtalinsulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S (Patent No. 40571) Grünblau,
- Dioxynaphtalinmonosulfosäure G aus G-Salz Blau.

Beispiel IV. 1 Molecül Diamidoditoluylenoxyd + 1 Molecül α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève) und 1 Molecül α-Naphtolmonosulfosäure (Piria).

Eine Lösung der Tetrazoverbindung von Diamidoditoluylenoxyd von 10 kg Nitritgehalt wird in eine essigsaure Lösung von 32 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève) eingetragen.

Das nach einigem Stehen gebildete sogenannte Zwischenproduct wird in eine alkalische Lösung von 50 kg α-Naphtolmonosulfosäure (Piria) eingetragen. Der Farbstoff bildet sich sofort; er färbt bordeauxartig.

Bei Ersetzung der oben angewendeten Naphthionsäure bezw. Naphtolsulfosäure durch die unten aufgeführten Componenten gelangt man zu folgenden Resultaten:

	α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther)	Salicylsäure	α-Naphtolmonosulfosäure (α_1-α_2)
m-Toluylendiaminsulfosäure	roth	orange	braun
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève)	lebhaft blauroth	rothorange	bordeaux
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Deltasäure)	lebhaft blauroth	rothorange	bordeaux
α Naphtylamindisulfosäure (Dahl) . .	blauroth	gelborange	bordeaux
β-Naphtylamindisulfosäure R	lebhaft roth	gelborange	bordeaux
Phenol	gelbroth	gelb	braun
Dioxynaphtylaminmonosulfosäure G aus G-Salz (Patent No. 3229) . . .	rothbraun	braun	bordeaux
Dioxynaphtylaminmonosulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40571	rothbraun	gelb	bordeaux

Patent-Anspruch:

I. Verfahren zur Darstellung direct ziehender Azofarbstoffe aus Diamidoditoluyenoxyd, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung von Diamidoditoluylenoxyd einwirken lässt:

a) auf 2 Molecüle der nachfolgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren:

α-Naphtylamin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève und Neville-Winther),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner) und F-Säure,
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Salicylsäure,
α-Naphtolmonosulfosäure (α_1-α_2),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer),
α - Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776),
β-Naphtoldisulfosäure R,
Dioxynaphtalinsulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S (Patent No. 40571),
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus G-Salz (Patent No. 3229);

b) auf 1 Molecül:

α - Naphtylaminmonosulfosäure, (Nevile-Winther),
Salicylsäure,
α-Naphtolmonosulfosäure (α_1-α_2)

zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf 1 Molecül der folgenden Amine und Phenole:

m-Toluylendiaminsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure(Clève),
β - Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Dioxynaphtylaminmonosulfosäure aus G-Salz (Patent No. 3229),
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40571.

II. Ueberführung des im Anspruch I. genannten spritlöslichen Farbstoffes aus 1 Molecül Diamidoditoluylenoxyd und 2 Molecülen α-Naphtylamin in einen wasserlöslichen, durch Behandlung mit sulfurirenden Mitteln.

Vergl. D. R. P. 48709.

No. 44209. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen und zur Ueberführung dieser Sulfosäuren in die entsprechenden Basen.

Vom 27. September 1887 ab.
Ausgelegt d. 3. März 1888. — Ertheilt d. 27. Juni 1888.

Die p - Phenolsulfosäure vereinigt sich mit Diazobenzol und Diazotoluol zu Farbstoffen, in welchen die Azogruppe zu Hydroxyl in die Orthostellung getreten ist. Zur Bildung dieser bisher unbekannten Farbstoffe ist das Arbeiten in sehr concentrirter Lösung erforderlich. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit.

Werden die basischen Salze der Oxyazokörper mit Halogenalkylen, ätherschwefelsauren Salzen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man Farbstoffe, in denen der Wasserstoff der OH-Gruppe durch Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Amyl, Benzyl ersetzt ist.

Z. B. 30 kg benzolazo-p-phenolsulfosaures Natron werden in 150 kg Alkohol und 4 kg Natronhydrat gelöst und 11 kg Bromäthyl hinzugegeben; nach mehrstündigem Kochen ist die Reaction beendet.

Die Aether unterscheiden sich von den ursprünglich angewendeten Farbstoffen durch bedeutend geringere Löslichkeit, besonders in alkalischen Flüssigkeiten und können daher leicht rein erhalten werden. Werden die Lösungen der ätherificirten Farbstoffe mit Reductionsmitteln (Zinnchlorür, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w.) behandelt, so entstehen durch Umlagerung die Monosulfosäuren der entsprechenden Oxydiphenylbasen.

1. **Beispiel.** 32,8 kg benzolazo-p-phenetolsulfosaures Natron werden in wässeriger Lösung mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsäure vermischt. Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff oder Zink wird die gebildete Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder essigsaurem Natron ausgefällt. Sie wird in farblosen Nadeln erhalten, die in Wasser schwer, in Säure sowohl wie in Alkalien sehr leicht löslich ist. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{SO_3H} + 2H$$

$$= NH_2 - C_6H_4 - C_6H_2 \begin{matrix} / OC_2H_5 \\ - SO_3H \\ \backslash NH_2 \end{matrix}$$

2. **Beispiel.** 38,1 kg toluolazoamyloxyphenylsulfosaures Natron werden in Wasser vertheilt und mit 8 kg Zinkstaub und Natronlauge so lange erwärmt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Man säuert alsdann mit Salzsäure an und erhält aus der salzsauren Lösung mit essigsaurem Natron die Diamidoamyloxyphenyltolylsulfosäure als krystallinischen Niederschlag.

Die Monosulfosäure der Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls gehen beim Erhitzen mit Wasser quantitativ in die neutralen Sulfate der entsprechenden Diamine über. Die Reaction verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$NH_2 - C_6H_4 - C_6H_2 \begin{matrix} / OR \\ - NH_2 \\ \backslash SO_3H \end{matrix} + H_2O$$

$$= \left\{ NH_2 - C_6H_4 - C_6H_3 \begin{matrix} / OR \\ \backslash NH_2 \end{matrix} \right\} H_2SO_4$$

Z. B. 30,8 kg Aethoxybenzidinmonosulfosäure werden mit 100 kg Wasser 6 Stunden auf ca. 170° in geschlossenem Gefäss erhitzt. Der Autoclaveninhalt ist alsdann in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls verwandelt. Mit Soda lässt sich daraus die in kaltem Wasser unlösliche freie Base abscheiden. In analoger Weise werden die homologen Aether des Diamidooxydiphenyls und die Aether des Diamidooxyphenyltolyls erhalten.

Diese Basen lassen sich ebenso wie ihre Sulfosäuren leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche sich mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu werthvollen Farbstoffen vereinigen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der Monosulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen durch Reduction der Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Benzyl-, Aether der Benzolazo-p-phenolsulfosäure und der Toluolazo-p-phenolsulfosäure.
2. Verfahren zur Darstellung der Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 1. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100°.

E. P. 1887 No. 14464. A. P. 380067.

Nähere Angaben über die hier beschriebenen Reactionen machte A. Weinberg, Ber. XX. 3171. Technisch dargestellt wird vor allem das Aethoxybenzidin, welches als Ausgangsproduct zur Gewinnung der Mehrzahl der wichtigen Diaminfarbstoffe dient, vergl. D. R. P. 46134. S. 420.

No. 44770. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen.

Erster Zusatz zu No. 44209 vom 27. September 1887.

Vom 1. November 1887 ab.

Ausgelegt d. 11. Mai 1888. — Ertheilt d. 15. August 1888.

Wird dem Verfahren des Hauptpatentes der Farbstoff zu Grunde gelegt, welcher aus α-Diazonaphtalin und p-Phenolsulfosäure entsteht, so erhält man in analoger Weise Derivate des Diamidooxyphenylnaphtyls.

Z. B. 37,8 kg naphtalinazophenetolsulfo-

saures Natron werden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge vermischt. Nach vollendeter Reduction wird angesäuert und nach dem Entfernen des Zinns die in neutralen Flüssigkeiten sehr schwer lösliche Diamidoäthoxyphenylnaphtylsulfosäure ausgefällt.

Die Benzolazoparaphenolsulfosäure und die Toluolazoparaphenolsulfosäure liefern bei gemässigter Einwirkung von Reductionsmitteln in glatter Weise die Diamidooxydiphenylsulfosäure bezw. die Diamidooxyphenyltolylsulfosäure; diese gehen beim Erhitzen mit Wasser in die entsprechenden Basen über.

I. Beispiel: 30 kg benzolazophenolsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und zu der kalt gehaltenen Lösung allmählich eine saure Lösung von 19 kg Zinnchlorür zugegeben. Man lässt unter öfterem Rühren so lange stehen, bis kein unangegriffener Farbstoff mehr vorhanden ist, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Lösung stark ein. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der Diamidooxyphenylsulfosäure in Krystallen aus. Dasselbe wird in einem geschlossenen Gefäss 8 Stunden auf 170° C. erhitzt. Es bildet sich das schwer lösliche Sulfat des Diamidooxydiphenyls.

II. Beispiel: 31,4 kg toluolazophenolsulfosaures Natron werden in angegebener Weise reducirt und das Zinn mit Zink entfernt.

Durch essigsaures Natron wird die schwer lösliche Diamidooxyphenyltolylsulfosäure abgeschieden. Diese wird mit Wasser unter Druck erhitzt, wobei quantitativ das Sulfat des Diamidooxyphenyltolyls entsteht.

Patent-Ansprüche:

1. Verwendung der Naphtalinazophenolsulfosäure an Stelle der Benzolazophenolsulfosäure in dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren.
2. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Reduction der Benzol- bezw. Toluolazophenolsulfosäure.
3. Verfahren zur Darstellung des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 2. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100° C.

No. 45827. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen.

Zweiter Zusatz zu No. 44209 vom 27. September 1887.

Vom 30. November 1887 ab.

Ausgelegt d. 6. August 1888. — Ertheilt d. 7. November 1889.

Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes die p-Phenolsulfosäure durch die o-Kresol-p-sulfosäure, so gelangt man zunächst zu der Benzolazo-o-kresolsulfosäure und der Toluolazo-o-kresolsulfosäure, welche mit den analogen Körpern des Hauptpatentes grosse Aehnlichkeit zeigen. Werden diese mit Reductionsmitteln behandelt, so gehen sie in die Sulfosäuren des Diamidooxytolylphenyls bezw. des Diamidooxyditolyls über. Diese Sulfosäuren werden durch Erhitzen mit Wasser in die Sulfate der entsprechenden Basen verwandelt.

Durch Einführung von Alkylresten in das Hydroxyl der Benzol- bezw. Toluolazo-o-kresolsulfosäure gelangt man zu Aethern, welche durch Einwirkung von Reductionsmitteln die Aether der Diamidooxytolylphenylsulfosäure und der Diamidooxyditolylsulfosäure liefern.

Diese Körper gehen beim Erhitzen mit Wasser in die Sulfate der Aether des

Diamidooxytolylphenyls und des Diamidooxyditolyls über.

Indem die Kresolsulfosäure an die Stelle der Phenolsulfosäure tritt, erleiden die Arbeitsbedingungen keine Veränderung.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes No. 44209, indem an Stelle der im Anspruch 1. desselben genannten Methyl- und Aethyläther der Benzolazo-p-phenolsulfosäure die entsprechenden Aether der Benzol-o-kresol-p-sulfosäure und der Toluolazo-o-kresol-p-sulfosäure mit Reductionsmitteln behandelt und die so erhaltenen Amidosulfosäuren wie im Anspruch 2. des Hauptpatentes in die Sulfate der entsprechenden Basen durch Erhitzen mit Wasser über 100° übergeführt werden.

No. 46134. Kl. 22. LEOPOLD CASSELLA & Co. in FRANKFURT a. M.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus ätherificirten Oxydiphenylbasen und deren Sulfosäuren.

Vom 12. October 1887 ab.

Ausgelegt d. 20. August 1888. — Ertheilt d. 12. December 1888.

Wie in der Patentschrift No. 44209 angegeben ist, lassen sich die Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls in Tetrazoverbindungen überführen, welche, mit Aminen oder Phenolen combinirt, eine Reihe von Azofarbstoffen liefern.

Diese Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit, Intensität, sowie durch Affinität zur Baumwollfaser aus. Infolge der unsymmetrischen Structur, welche die genannten Basen besitzen, lassen sich besonders dadurch neue technische Effecte erzielen, dass man die beiden Azogruppen mit zwei verschiedenartigen Körpern verbindet.

a) Gelbe Farbstoffe

erhält man aus dem Phenol, dessen Sulfo- und Carbonsäuren, dem Kresol, sowie aus Anilin, Toluidin und deren Monosulfosäuren.

Beispiel 1. 22,8 kg Aethoxybenzidin werden unter Zusatz von 60 kg Salzsäure in Wasser gelöst und mit 14 kg salpetrigsaurem Natron versetzt; die gebildete Tetrazoverbindung ist leicht löslich. Man lässt dieselbe in eine Lösung von 32 kg salicylsaurem Natron, die mit Natronlauge alkalisch gehalten wird, einfliessen. Nach ca. 12stündigem Stehen filtrirt man den ausgeschiedenen gelben Farbstoff ab. Derselbe löst sich leicht in Wasser.

Beispiel 2. 21,4 kg Methoxybenzidin werden wie oben diazotirt und mit einer neutral gehaltenen Lösung von 17,4 kg Sulfanilsäure vermischt. Sobald keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar ist, setzt man zu dem gelben Niederschlag eine Lösung von 10 kg Phenol oder 11 kg Kresol, in Natronlauge gelöst. Der sofort gebildete Farbstoff färbt ähnlich dem eben beschriebenen.

b) Rothe Farbstoffe

bilden sich, wenn man die Tetrazoverbindungen der neuen Basen mit α- oder β-Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren combinirt.

Beispiel 3. 22,8 kg Diamidomethoxyphenyltolyl werden diazotirt, diese Tetrazoverbindung mit einer Lösung von 50 kg F-naphtylaminsulfosaurem Natron neutralisirt. Nach kurzem Stehen ist der Farbstoff fertig gebildet. Er ist gut wasserlöslich und färbt Baumwolle bläulichroth.

Beispiel 4. Die Tetrazoverbindung aus 22,8 kg Aethoxybenzidin wird mit 25 kg naphthionsaurem Natron zu einem in Wasser unlöslichen Zwischenproduct in neutraler Lösung vereinigt, dieses abfiltrirt und in

eine verdünnte Lösung von 18 kg salzsaurem β-Naphtylamin eingetragen. Nach zwölfstündigem gutem Rühren ist die Bildung des Farbstoffes vollendet. Derselbe färbt auf Baumwolle ein schönes blaustichiges Roth.

c) Orangerothe Farbstoffe

entstehen, wenn man ein Aequivalent der Tetrazoverbindungen der in Rede stehenden Basen mit einem Aequivalent der unter a) und einem Aequivalent der unter b) genannten Körper verbindet.

Beispiel 5. Die Tetrazoverbindung aus 25,2 kg Diamidoäthoxyphenyltolyl wird mit 25 kg Naphthionsäure zu einem löslichen Product vereinigt. Auf Zusatz von 10 kg Phenol und nachdem man mit Lauge alkalisch gemacht hat, bildet sich sofort ein schön orangerother Niederschlag.

d) Blaue Farbstoffe

entstehen, wenn man die Tetrazoderivate auf α- und β-Naphtol, deren Mono- und Disulfosäuren einwirken lässt.

Beispiel 6. 25,2 kg Diamidoäthoxyphenyltolyl werden diazotirt und diese Lösung der Tetrazoverbindung in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 50 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Es entsteht sofort ein prachtvoll blauer, leicht löslicher Farbstoff.

Beispiel 7. Die wie im vorigen Beispiel erhaltene Tetrazoverbindung wird mit einer Lösung von 36 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron R sauer vermischt und dann mit Soda neutralisirt. Es bildet sich ein dunkelrother Körper, der mit einer Lösung von 25 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron unter Bildung eines grünblauen Farbstoffes reagirt.

e) Zu bordeauxrothen bis violetten Farbstoffen

gelangt man, wenn man ein Aequivalent der neuen Basen mit einem Aequivalent der unter d) und einem Aequivalent der unter a) und b) genannten Körper combinirt.

Beispiel 8. Tetrazoäthoxydiphenyl aus 22,8 kg Base lässt man auf 18 kg m-amidobenzolsulfosaures Natron einwirken, der entstehende unlösliche Körper wirkt auf 25 kg β-naphtol-β-monosulfosaures Natron unter Bildung eines bordeauxrothen Farbstoffes ein.

Beispiel 9. Die wie im vorigen Beispiel erhaltene Tetrazoverbindung lässt man auf 25 kg Naphthionsäure einwirken und fügt dann eine Lösung von 25 kg α-naphtol-α-sulfosaurem Natron hinzu. Es entsteht ein violetter Farbstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Aether des Tetrazooxydiphenyls und des Tetrazooxyphenyltolyls auf:

a) Phenol, Salicylsäure, Phenolsulfosäure, Kresol, Anilin, Toluidin, Anilinmonosulfosäure, Toluidinmonosulfosäure;
b) α- und β-Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren;
c) ein Aequivalent der unter a) und ein Aequivalent der unter b) genannten Körper;
d) α- und β-Naphtol, deren Mono- und Disulfosäuren;
e) ein Aequivalent der unter d) genannten Körper und ein Aequivalent der unter a) und b) genannten Körper.

Von dem Diamidoäthoxybenzidin leiten sich eine Reihe wichtiger Baumwollfarbstoffe ab, welche von der Patentinhaberin als „Diaminfarbstoffe" in den Handel gebracht werden. Dieselbe Bezeichnung führen allerdings auch einige Derivate des Benzidins und Tolidins, die hier der Uebersichtlichkeit halber mit aufgeführt seien.

Diamingelb N. Combination von Aethoxybenzidin, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol mit nachherigem Aethyliren, daher Aethoxydiphenyldisazophenetol - Salicylsäure. Gelber Baumwollfarbstoff von der Nüance des Chrysamin's R. Schwer löslich in Wasser, die Färbungen sind gegen Alkalien beständiger als die des Chrysamins.

Diaminroth NO. Combination von Aethoxybenzidin, 1 Mol. 2,6 β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) und 1 Mol. 2,7 β-Naphtylaminsulfosäure (F) von der Nüance des Diaminroth 3 B.

Diaminroth 3 B. D. R. P. 48074. Combination von Tolidin mit 2 Mol. 2,7 β-Naphtylaminsulfosäure (F).

Diaminechtroth. D.R.P 55648. Combination von Benzidin, 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure (sauer) und 1 Mol. Salicylsäure.

Diaminscharlach. D. R. P. 54084 Combination von Benzidin, 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure G und 1 Mol. Phenol mit nachherigem Aethyliren.

Diaminblau B. Combination von Aethoxybenzidin, 1 Mol. 1,4 α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Mol. β-Naphtol-δ-disulfosäure.

Diaminblau 3R. Combination von Aethoxybenzidin mit 2 Mol. 1,4 α-Naphtolmonosulfosäure; röther als der vorhergehende Farbstoff.

Diaminviolett. D. R. P. 55648. Combination von Benzidin mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure (sauer).

Diaminblauschwarz. D. R. P. 55648. Combination von Aethoxybenzidin mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch).

Diaminschwarz BN. D. R. P. 55648. Combination von Benzidin mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch).

No. 52839. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD und ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolyl.

Vom 23. September 1888 ab.

Aufgelegt d. 25. Juli 1889. — Ertheilt d. 18. Juni 1890.

o-Toluidin und Nitrobenzol lassen sich beim Erhitzen mit pulverisirtem Aetznatron oder Aetzkali auf ca. 180—200° zu einem Gemenge von Methylazooxybenzol und Methylazobenzol condensiren, welches bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge in Methylhydrazobenzol übergeht.

Das Methylhydrazobenzol (Benzolhydrazotoluol $C_6H_5—NH—NH—C_6H_4(CH_3)$), ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in fast farblosen, bei 101—102° schmelzenden Blättchen.

Letztere sind leicht in Aether und Benzol, sehr schwer in Petroleumäther löslich.

Mit Säuren geht das Methylhydrazobenzol in Diamidophenyltolyl (Methylbenzidin)

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH_2 \\ | \\ C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ CH_3 \end{cases} \end{array} \text{ über.}$$

Diese Base scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze in Form eines zähen Syrups ab, welcher nach dem Trocknen und Erkalten eine amorphe glasige Masse bildet.

Ihr Nitrat und Chlorhydrat sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut. Das Sulfat ist in Wasser fast unlöslich, in verdünnter heisser Salzsäure aber ziemlich leicht löslich. Es besitzt die Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{14}N_2H_2SO_4$$

Die Base geht bei der Einwirkung von salpetriger Säure in ihre entsprechende Disazoverbindung über, aus welcher sich Farbstoffe herstellen lassen, deren Nüancen zwischen den Farbstoffen aus Benzidin und denjenigen aus Tolidin stehen.

Beispiel I. In einem Kessel mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 40 kg o-Toluidin mit 40 kg pulverisirtem Natron auf 180° C. erhitzt, worauf man langsam unter Rühren 40 kg Nitrobenzol zufliessen lässt. ½ Stunde nach dem letzten Zusatz von Nitrobenzol ist die Reaction beendet, was sich daran zu erkennen giebt, dass nur noch Toluidin und Wasser in den Kühler hinauf destillirt, das Nitrobenzol also vollständig verbraucht ist. Man lässt nun erkalten, das Rührwerk aber bis zum Dickwerden der Masse noch gehen. Das Reactionsproduct, eine braune, ölige Paste, besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von o-Methylazoxybenzol, o-Methylazobenzol, fein vertheiltem Natron und etwas überschüssigem Toluidin.

Beispiel II. 30 kg obiger Paste werden in 50 kg 50proc. Alkohol gelöst, zum Kochen erhitzt und langsam 12 kg Zinkstaub ein-

getragen. Nach Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand in 120 kg concentrirte Salzsäure eingetragen, die Lösung zum Kochen erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Glaubersalz das Sulfat des Diamidophenyltolyls niedergeschlagen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Phenylhydrazotolyl durch Erhitzen von Nitrobenzol mit o-Toluidin bei Gegenwart von Alkalien bei etwa 180—200° C. und Reduciren des erhaltenen Gemenges.
2. Umlagerung des nach Patentanspruch 1. dargestellten Phenylhydrazotolyls in Diamidophenyltolyl durch Säuren.

A. P. 406669—70 (Tr. Sandmeyer). E. P. 1888 No. 13767.

Fr. P. 194675. Neben Methylbenzidin, dessen Azoderivate zwischen denen des Benzidins und Tolidins hinsichtlich Nüance und Eigenschaften in der Mitte liegen, scheint sich bei obiger Reaction auch Benzidin und Tolidin zu bilden, vergl. Ber. XXIII. 3225. Dieses Patent sowie die damit in Zusammenhang stehenden folgenden, scheint nur aufrecht erhalten zu werden, um Umgehungen zu verhüten, da die Farbstoffe aus Methylbenzidin vor den bekannten keine Vortheile bieten. Dasselbe gilt auch von D. R. P. 54112.

No. 53436. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolylsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure.

Zweiter Zusatz zu No. 33088 vom 20. Januar 1885.

Vom 12. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 12. August 1889. — Ertheilt d. 30. Juli 1890.

Die in der Patentschrift No. 27954 beschriebenen Sulfosäuren des Benzidinsulfons, welche sich neben der Benzidindisulfosäure bei der Sulfurirung des Benzidins mit rauchender Säure bei ca. 120° bilden, lassen sich nach dem durch Patent No. 33088 geschützten Verfahren mit Hülfe des leicht darstellbaren Benzidinsulfons darstellen.

Gleich dem Benzidin führt auch das Tolidin, wie in der Patentschrift No. 44784 gezeigt wurde, bei der gleichen Behandlung wie jenes zu einem Sulfon und entsprechenden Sulfosäuren desselben.

Auch das Diamidophenyltolyl des Patentes No. 52839 lässt sich mit Hülfe des im Patent No. 33088 angegebenen Verfahrens in ein neues Sulfon und in neue Sulfonsulfosäuren überführen.

Das Sulfon bildet sich beim Eintragen des Diamidophenyltolylsulfats in stark rauchende Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches bis auf 80—100°; durch Steigerung der Temperatur wird das gebildete Sulfon in Diamidophenyltolylsulfonmonosulfosäure und -disulfosäure übergeführt.

Zur Darstellung der neuen Verbindungen verfährt man am besten in folgender Weise:

1 Theil Diamidophenyltolylsulfat wird in 4 Theile rauchende Säure von 40% Anhydridgehalt eingetragen und etwa 2 Stunden auf 80° erhitzt. Das Reactionsproduct wird auf Eis gegossen, das abgeschiedene Diamidophenyltolylsulfon abfiltrirt und zur Entfernung etwa gebildeter Sulfosäuren mit Alkali behandelt und filtrirt.

Zur weiteren Reinigung und Trennung des Sulfons vom unveränderten Diamidophenyltolyl kocht man das Reactionsproduct mit Alkohol aus, löst das Sulfon in Salzsäure und fällt es mit Natronlauge wieder aus.

Das so erhaltene Diamidophenyltolylsulfon bildet einen grüngelben amorphen Niederschlag, welcher sich in heisser, verdünnter Salzsäure leicht löst, beim Erkalten jedoch das salzsaure Salz in braunen Nadeln abscheidet. Das Sulfat ist in kaltem Wasser gleichfalls schwer löslich.

Durch Kochen mit Wasser werden die Salze unter Bildung der Base zersetzt. Die

sich von Diamidophenyltolylsulfon ableitende Disazoverbindung ist braunroth gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Dieses Sulfon lässt sich durch Eintragen in rauchende Säure und Erhitzen des Sulfurirungsgemisches über 120° in eine Mono- und Disulfosäure überführen.

Am besten verfährt man jedoch zu deren Darstellung, wenn die oben beschriebene Schmelze zur Gewinnung des Sulfons auf 120—170° erhitzt wird, bis sich eine Probe in alkalihaltigem Wasser auflöst.

Die durch Ausgiessen der Schmelze auf Eis abgeschiedenen Sulfosäuren lassen sich leicht durch die Eigenthümlichkeit der Monosulfosäure, in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslich zu sein, trennen.

Man löst die abfiltrirten Säuren in Alkali, versetzt das Filtrat mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction und lässt 24 Stunden stehen.

Die Monosulfosäure scheidet sich fast vollständig ab.

Aus dem Filtrat erhält man dann durch Zusatz einer mineralischen Säure die Disulfosäure des Diamidophenyltolylsulfons.

Durch Wiederholung dieser Operation erhält man eine vollständige Trennung der beiden Säuren.

Die Monosulfosäure ist in kochendem Wasser schwer, die Disulfosäure dagegen leicht löslich und scheidet sich aus dem erkalteten Filtrat auf Zusatz von Säure wieder ab. Beide Säuren lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe auf und bilden schwer lösliche braungefärbte Disazoverbindungen, welche ebenso wie die des Sulfons mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren brauchbare Farbstoffe liefern.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolylsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent No. 33088 und No. 44784 verwendeten Benzidinsulfats bezw. Tolidinsulfats das in der Patentschrift No. 52839 beschriebene Diamidophenyltolylsulfat gesetzt wird.

Vergl. das vorhergehende D. R. P. 52839.

No. 50983. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem durch die Patente No. 31658, 32958, 44797 und 44906 geschützten Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother und brauner, die Baumwolle direct färbender Azofarbstoffe.

Vom 27. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 25. Juli 1889. — Ertheilt d. 22. Januar 1890.

In den Patenten No. 31658, 32958 und 44906 sind gelbe, direct färbende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid, Tetrazoditolylchlorid und Tetrazodixylylchlorid auf 2 Molecüle Amidobenzolsulfosäuren, Salicylsäure und Oxytoluylsäuren entstehen. Andererseits sind gelbe bis gelbrothe, direct färbende Farbstoffe durch das Patent No. 44797 bekannt geworden, welche sich bei der Einwirkung oben genannter Tetrazoverbindungen zunächst auf 1 Molecül Salicylsäure zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf 1 Molecül irgend eines Amins, Phenols und deren Sulfo- und Carbonsäuren bilden.

Setzt man an die Stelle der in obigen Patenten verwendeten Tetrazoverbindungen diejenige des Diamidophenyltolyls, so erhält man in gleicher Weise gelb- bis orangerothe Farbstoffe, welche technisch brauchbare Producte darstellen und sich im Wesentlichen nur wenig in Folge ihrer chemischen Constitution von den nach obigen Patenten zu erhaltenden Farbstoffen unterscheiden.

Das Diamidophenyltolyl erhält man, wie die Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel

gefunden hat, durch Condensation von Nitrobenzol und o-Toluidin mit starker Natronlauge, Reduction des zunächst gebildeten Azoxykörpers und Umlagerung der entstandenen Hydrazoverbindung, welche bei 101—102° schmilzt, in das neue Paradiamin.

Die so zu erhaltende Base bildet ein leicht lösliches salzsaures Salz.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffe ist dasselbe, wie dasjenige, welches für die analogen Producte in den verschiedenen oben angeführten Patenten angegeben worden ist. Man erhält so durch Einwirkung der Tetrazoverbindung des Diamidophenyltolys auf 2 Molecüle Salicylsäure nach den in den Patenten No. 31658, 32958 und 44906 angegebenen Verfahren einen gelben Farbstoff, mit Cresolcarbonsäure (m-Oxytoluylsäure) ein röthliches Gelb und mit Amidobenzolsulfosäure ein grünliches Gelb, mit o-Toluidinsulfosäure und m-Xylidin-o-sulfosäure ein Gelb.

Zur Darstellung sogenannter gemischter Farbstoffe eignet sich die neue Base in der gleichen Weise, wie früher in dem Patent No. 44797 für die Tetrazoverbindungen des Benzidins und Tolidins angegeben worden ist.

Man erhält bei Einhaltung derselben Versuchsbedingungen, bei Ersatz der dort angewendeten Tetrazoverbindungen durch eine äquivalente Menge derjenigen des Diamidophenyltolyls unter Benutzung von Salicylsäure, m-Oxytoluylsäure, m-Sulfanilsäure als ersten Componenten und eines der unten aufgeführten Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren als zweiten Componenten folgende Resultate:

	Salicylsäure	Oxytoluylsäure	Sulfanilsäure
m-Phenylendiamin (sulf.)			
m-Toluylendiamin (sulf.)		gelblich orange	
m-Sulfanilsäure			
m-Phenylendiaminsulfosäure	gelblich orange		orange
m-Toluylendiaminsulfosäure		röthlich orange	
Diphenylaminsulfosäure			
α-Naphtylamin (sulf.)	gelblich braun	gelblich braun	gelblich braun
β-Naphtylamin (sulf.)			
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Piria und Clève)	röthlich braun	röthlich braun	röthlich braun
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure			
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure (F-Säure)	braun	rothbraun	braun
α-Naphtylamindisulfosäure S.	röthlich braun	röthlich braun	röthlich braun
β-Naphtylamindisulfosäure R.			
Phenol	gelb	gelb	gelb
Resorcin	gelblich roth	gelblich roth (orange)	gelblich roth (orange)
Orcin			
Salicylsäure	gelb	gelb	gelb
m-Oxytoluylsäure	gelblich roth	gelblich roth (orange)	gelblich roth (orange)
α-Naphtol (sulf.)	röthlich braun	braun	braun
β-Naphtol (sulf.)		röthlich braun	röthlich braun
α-Naphtol-α-monosulfosäure (Clève)	braun	braun	braun
β-Naphtol-α-monosulfosäure	röthlich braun	röthlich braun	röthlich braun
β-Naphtol-β-monosulfosäure			
β-Naphtol-δ-monosulfosäure (F-Säure)	braun	braun	braun
α-Naphtoldisulfosäure R (Patent No. 45776)	röthlich braun	röthlich braun	röthlich braun
β-Naphtoldisulfosäure R.			

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem durch die Patente No. 31658, 32958, 44797 und 44906 geschützten Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother und brauner, direct färbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodixylyl diejenige von Diamidophenyltolyl einwirken lässt:

1. auf 2 Molecüle:
   m-Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, m-Xylidin-o-sulfosäure, Salicylsäure, m-Oxytoluylsäure;
2. auf 1 Molecül:
   m-Sulfanilsäure, Salicylsäure, m-Oxytoluylsäure zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf eines der folgenden Amine bezw. Phenole:

   m-Phenylendiamin,
   m-Toluylendiamin,
   m-Sulfanilsäure,
   m-Phenylendiaminsulfosäure,
   m-Toluylendiaminsulfosäure,
   Diphenylaminsulfosäure,
   α-Naphtylamin,
   β-Naphtylamin,
   α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Piria & Clève),
   β-Naphtylamin-β-monosulfosäure,
   β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure (F-Säure),
   α-Naphtylamindisulfosäure S,
   β-Naphtylamindisulfosäure R,
   Phenol,
   Resorcin,
   Orcin,
   Salicylsäure,
   m-Oxytoluylsäure,
   α-Naphtol,
   β-Naphtol,
   α-Naphtol-α-monosulfosäure (Clève),
   β-Naphtol-α-monosulfosäure,
   β-Naphtol-β-monosulfosäure,
   β-Naphtol-δ-monosulfosäure (F-Säure),
   α-Naphtoldisulfosäure R (Patent No. 45776),
   β-Naphtoldisulfosäure R.

No. 51361. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen und violett färbenden direct ziehenden Azofarbstoffen.

Vom 28. November 1888 ab.
Ausgelegt d. 17. October 1889. — Ertheilt d. 12. Februar 1890.

In den Patenten No. 44954, 49138, 46804, 47066, 47067 und 49950 sind gelb- bis braunrothe und violette, direct färbende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen auf die im Handel unter dem Namen „Chrysoïdin" und „Bismarckbraun" bekannten Farbstoffe entstehen.

Von den Tetrazoverbindungen leitet sich ausserdem eine Reihe sogenannter gemischter, sämmtlich Bismarckbraun bezw. Chrysoïdin enthaltender Farbstoffe ab. Dieselben werden erhalten, wenn man nach dem im Patent No. 49950 angegebenen Verfahren die oben genannten Farbstoffe (Chrysoïdin und Bismarckbraun) zu 1 Molecül auf 1 Molecül einer Tetrazoverbindung zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes einwirken lässt und dann diese Zwischenproducte mit irgend einem Amin oder Phenol combinirt oder erst die Tetrazoverbindungen mit 1 Molecül eines Amins, Phenols und deren Sulfo- und Carbonsäuren zu einem Zwischenproduct vereinigt und dann dieselben auf 1 Molecül Chrysoïdin oder Bismarckbraun einwirken lässt.

Die in den oben genannten Patenten aufgezählten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren lassen sich nun zur Erzeugung ähnlicher Farbstoffe durch diejenige der von der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel dargestellten

neuen Base des Diamidophenyltolyls (s. Patentschrift No. 50983) ersetzen.

Diese neuen Farbstoffe stellen gelb- bis rothbraun und violett färbende, direct ziehende Farbstoffe dar, welche in ihren Nüancen den analogen und homologen Abkömmlingen des Benzidins sehr nahe stehen.

Die Farbstoffe der Tetrazoverbindung der neuen Base mit 2 Molecülen eines Chrysoïdins oder Bismarckbrauns, welche keine Sulfosäure enthalten, sind analog denjenigen, welche sich, wie in den Patenten No. 44954 und 46804 beschrieben, von Benzidin und Tolidin ableiten, in Wasser unlöslich und können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser sich von der neuen Base und 2 Molecülen eines Chrysoïdins und Bismarckbrauns ableitenden Farbstoffe ist das gleiche wie dasjenige der Patente No. 44954, 49138, 46804, 47066 und 47067.

Die zahlreichen gemischten Farbstoffe, welche sich durch Einwirkung von 1 Molecül der neuen Tetrazoverbindung auf 1 Molecül Chrysoïdin und Bismarckbraun und dann 1 Molecül eines Amins bezw. Phenols herstellen lassen, werden am besten nach demselben Verfahren, wie es für die übrigen Tetrazoverbindungen zur Darstellung gemischter Farbstoffe dieser Art in der Patentschrift No. 49950 ausführlich beschrieben worden ist, erhalten, nämlich durch die Bildung der Zwischenproducte der neuen Base mit irgend einem Amin, Phenol und deren Sulfo- und Carbonsäuren und durch Einwirkung dieser so erhaltenen Zwischenproducte auf 1 Molecül eines Chrysoïdins oder Bismarckbrauns.

Auch hier wird eine Reihe in Wasser unlöslicher Farbstoffe gebildet, wenn bei der Einwirkung der Tetrazoverbindungen keine Sulfo- oder Carboxylgruppen enthaltende Amine und Phenole zur Darstellung der sogenannten Zwischenproducte angewendet werden, und wenn man dann die erhaltenen Zwischenproducte auf keine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun bezw. Chrysoïdin einwirken lässt.

Diese Gruppe von Farbstoffen wird auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht.

Bei Einhaltung der in der Patentschrift No. 49950 angegebenen Bedingungen gelangt man so bei Ersatz der dortigen Tetrazoverbindungen durch diejenige des Diamidophenyltolyls und bei der Einwirkung derselben auf die unten aufgeführten Amine und Phenole zu folgenden sämmtlich sulfurirten Farbstoffen:

	Chrysoïdin	Bismarck-braun
m-Phenylendiamin	gelbbraun	braun
m-Toluylendiamin	gelbbraun	braun
Diphenylamin	gelbbraun	gelbbraun
α-Naphtylamin	dunkel braunroth	dunkel braunroth
β-Naphtylamin	braunroth	braunroth
Phenol	gelbbraun	gelbbraun
Resorcin	braunroth	braunroth
Orcin	braunroth	braunroth
α-Naphtol	braunroth	braunroth
β-Naphtol	rothbraun	rothbraun
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin	braun	braun

In Wasser lösliche Farbstoffe werden dagegen erhalten, wenn man die oben beschriebenen Zwischenproducte auf ein Sulfogruppen enthaltendes Chrysoïdin oder Bismarckbraun einwirken lässt.

Die so erzielten Resultate weichen wenig von den obigen ab, man gelangt zu folgenden Farbstoffen:

	Chrysoïdin	Bismarck-braun
m-Phenylendiamin	gelbbraun	gelbbraun
m-Toluylendiamin	gelbbraun	gelbbraun
Diphenylamin	gelbbraun	braun
α-Naphtylamin	dunkel-braunroth	dunkel-braunroth
β-Naphtylamin	stumpf rothbraun	rothbraun
Phenol	gelb	gelb (schwach)
Resorcin	rothbraun	rothbraun
Orcin	rothbraun	rothbraun
α-Naphtol	stumpf rothbraun	stumpf braunroth
β-Naphtol	braunroth (schwach)	braunroth
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin	braun	braun

Die besten und tauglichsten Farbstoffe bilden sich jedoch, wenn man direct Sulfo- oder Carboxylgruppen enthaltende Amine

und Phenole zur Darstellung der sogenannten Zwischenproducte anwendet und dieselben auf ein Molecül Chrysoïdin oder Bismarckbraun einwirken lässt.

Wesentliche Unterschiede sind jedoch auch hier in den Löslichkeitsverhältnissen zu constatiren, je nachdem man ein sulfurirtes oder nicht sulfurirtes bezw. Sulfogruppen enthaltendes Chrysoïdin und Bismarckbraun als zweiten Componenten anwendet.

Bei der Einhaltung der in der Patentschrift No. 49950 angegebenen Operationsbedingungen unter dem einfachen Ersatz der dortigen Tetrazoverbindungen durch die Homologe des Diamidophenyltolyls gelangt man zu folgenden Farbstoffen:

	Keine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin	Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin	Keine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun	Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun
m-Anilinsulfosäure	lebh. braunroth	lebh.braunroth	lebh. braun	lebh. braun
o-Toluidin-m-monosulfosäure		braun		
m-Xylidinmonosulfosäure		lebh.braunroth		
m-Phenylendiaminsulfosäure	braun	braun		
m-Toluylendiaminsulfosäure			braun	braun
Diphenylaminsulfosäure	gelbbraun	gelbbraun		
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther)	lebh. gelblichbraun	lebh. gelblichbraun	gelbbraun	gelbbraun
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schaeffer)	schwach gelblich braun	schwach gelblich braun	gelbbraun	
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	braunroth	braunroth	stumpf braunroth	stumpf braunroth
β-Naphtylamindisulfosäure R	stumpf braun	stumpf braun	braunroth	braunroth
Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun	braun
m-Oxytoluylsäure	braun	braun		
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria)	rothbraun	rothbraun	rothviolett	rothviolett
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer)	braun (schwach)	braun (schwach)	braun (schwach)	braun (schwach)
α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776)	dunkel braunroth	dunkel braunroth	dunkel rothbraun	dunkel rothbraun
β-Naphtoldisulfosäure R	violett	violett	violett	violett
$\beta_1 = \beta_1 =$ Dioxynaphtalinsulfosäure	braun	braun	braun	braun

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem durch die Patente No. 44594, 46804, 47066, 47067, 49138 und 49950 geschützten Verfahren zur Darstellung von gelb- bis braunrothen und violetten, direct ziehenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort aufgeführten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, diejenige des dem Benzidin und Tolidin homologen Diamidophenyltolyls einwirken lässt:

1. auf 2 Molecüle eines der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun und Chrysoïdin bekannten Farbstoffe:
2. auf je 1 Molecül eines Amins und Phenols und deren Sulfosäuren, wie:

m-Phenylendiamin,
m-Toluylendiamin,
Diphenylamin,
m-Anilinsulfosäure,
o-Toluidin-m-monosulfosäure,
m-Xylidinmonosulfosäure,
m-Phenylendiaminsulfosäure,
m-Toluylendiaminsulfosäure,

Diphenylaminsulfosäure,
α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
α - Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schaeffer),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Orcin,
Salicylsäure,
m-Cresolcarbonsäure,
Resorcylsäure,
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer),
β-Naphtoldisulfosäure R,
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin,

zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf 1 Molecül der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun und Chrysoïdin bekannten Farbstoffe.

Fr. P. 194675.

No. 53494. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem durch die Patente No. 35341, 40954, 43493 und 45342 geschützten Verfahren zur Darstellung rothbrauner, violetter und blauer direct färbender Azofarbstoffe.

Vom 27. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 5. September 1889. — Ertheilt d. 30. Juli 1890.

Durch das Patent No. 35341 ist ein Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe bekannt geworden, welche durch Einwirkung von Disazodiphenylchlorid auf 2 Molecüle eines Naphtols oder dessen Sulfosäuren erhalten werden.

Gemischte blaue und violette Farbstoffe sind andererseits in den Patentschriften No. 40954, 43493 und 45242 beschrieben worden. Dieselben stützen sich auf die Herstellung sogenannter Zwischenproducte, die durch die Combination eines Molecüls einer Disazoverbindung des Benzidins oder Tolidins mit einem Molecül eines Naphtols oder dessen Sulfosäuren erhalten werden.

Verbindet man diese Producte, welche noch die Eigenschaften einer Diazoverbindung besitzen mit irgend einem andern Amin, Phenol oder deren Sulfosäuren, so erhält man die sogenannten gemischten violetten bis blauen Farbstoffe.

Farbstoffe gleicher Art lassen sich nun mit der in der Patentschrift No. 52839 beschriebenen Base, dem Diamidophenyltolyl, darstellen, wenn man die Disazoverbindung derselben auf Phenole und deren Sulfosäuren einwirken lässt.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Producte ist das gleiche wie dasjenige der Patente No. 35341, 40954, 43493 und 45342.

Die so darzustellenden Farbstoffe sind brauchbare Handelsproducte und kommen in ihren Nüancen mehr denjenigen des Benzidins als denjenigen des Tolidins nahe. Man erhält so, bei Einhaltung der Versuchsbedingungen des Patentes No. 35341, bei der Einwirkung der Disazoverbindung des Diamidophenyltolyls auf 2 Molecüle eines Phenols und Naphtols und deren Mono- und Disulfosäuren folgende Resultate:

Phenol gelb (sulf.),
Resorcin roth,
Orcin roth,
α Naphtol violett (sulf.),
β-Naphtol röthlich violett (sulf.),
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève) violett,
β-NaphtolmonosulfosäureF(PatentNo.42112) röthlich violett,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776) violett,
β-Naphtoldisulfosäure F (Patent No. 44079) röthlich violett,
$\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin (Patent No. 41934) braunroth.

Die Farbstoffe, welche sich von Phenol, α- und β-Naphtol und Dioxynaphtalin ableiten, sind in Wasser unlöslich und können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Die gemischten Farbstoffe aus der neuen Base, dem Diamidophenyltolyl mit 1 Molecül einer Naphtolsulfosäure als ersten Componenten und irgend einem Phenol, Amin oder deren Sulfosäuren als zweiten Componenten lassen sich analog dem in den Patentschriften No. 40954, 43493 und 45342 angegebenen Verfahren herstellen.

Man erhält so bei Einhaltung der dort angegebenen Versuchsbedingungen rothbraune, violette bis blaue Farbstoffe, die einen den Producten der obigen Patente analogen technischen Werth beanspruchen.

	α-Naphtolmonosulfosäure (Clève)	β-Naphtolmonosulfosäure F (Patent No. 42112)	α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776)	β-Naphtoldisulfosäure F (Patent No. 44079)
m-Phenylendiamin	rothviolett (sulf.)	rothviolett (sulf.)	rothviolett	rothviolett
m-Toluylendiamin	braunroth	braunroth	rothviolett	rothviolett
m-Sulfanilsäure	rothviolett	violettroth	rothviolett	violettroth
α-Naphtylamin	violett (sulf.)	rothviolett (sulf.)	violett	rothviolett
β-Naphtylamin	rothviolett (sulf.)	rothviolett (sulf.)	rothviolett	rothviolett
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt)	rothbraun	braunroth	rothbraun	braunroth
β-Naphtylaminmonosulfosäure F (Patent No. 43740)	rothbraun	rothbraun	rothbraun	rothbraun
Phenol	gelbbraun sulf.)	gelbbraun (sulf.)	gelbbraun	gelbbraun
Resorcin	braunroth	braunroth	braunroth	braunroth
Orcin	braunroth	braunroth	braunroth	braunroth
Resorcylsäure	gelbbraun	braun	gelbbraun	braun
α-Naphtol	blauviolett	rothviolett	blauviolett	blauviolett
β-Naphtol	blauviolett	blauviolett	blauviolett	blauviolett
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève)	blau	blauviolett	blau	blauviolett
β-Naphtolmonosulfosäure F (Patent No. 42112)	blauviolett	blauviolett	blauviolett	blauviolett
α-Oxynaphtoësäure	braun	braun	braun	braun
β-Oxynaphtoësäure	braun	braun	braun	braun
αα-Dioxynaphtalin (Patent No. 41943)	blau (sulf.)	blau (sulf.)	blau	blau

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem durch die Patente No. 35341, 40954, 43493 und 45342 geschützten Verfahren, zur Darstellung von rothbraunen violetten bis blauen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der in den Patenten No. 35341, 40954, 43493 und 45432 angewendeten Disazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Diamidodixylyls diejenige des homologen Diamidophenyltolyls des Patentes No. 52839 einwirken lässt:

1. auf 2 Molecüle eines Phenols und deren Sulfosäuren, wobei unter Phenolen verstanden sind:

   Phenol, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (Clève), β-Naphtolmonosulfosäure F (Patent No. 42112), α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776), β-Naphtoldisulfosäure F (Patent No. 44079) und αα-Dioxynaphtalin (Patent No. 41934):

2. auf je 1 Molecül einer Naphtolsulfosäure, als:

   α-Naphtolmonosulfosäure (Clève), β-Naphtolmonosulfosäure F (Patent No. 42112, α-Naphtoldisulfosäure (Patent No. 45776) und β-Naphtoldisulfosäure F (Patent No. 44079),

   zur Darstellung eines sogenannten

Zwischenproductes und dann auf je 1 Molecül eines Amins, Phenols und deren Sulfosäuren, als:

m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Sulfanilsäure, α- und β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure(Witt), β-Naphtylaminmonosulfosäure F (Patent No.43740) Resorcylsäure, α-Oxynaphtoësäure und die im Anspruch 1. aufgezählten Phenole.

No. 53986. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung rother, Baumwolle direct färbender Farbstoffe aus Diamidophenyltolyl.

Vom 6. December 1888 ab.

Aufgelegt d. 15 August 1889. — Ertheilt d. 17. September 1890.

Ersetzt man in den Patenten No. 28753, 35615, 39096, 41095, 41362, 43125, 40954, 41761, 42771 und 43169 die daselbst genannten Basen Benzidin und Tolidin durch Diamidophenyltolyl und combinirt die daraus erhaltene Tetrazoverbindung mit den in den obigen Patenten genannten Naphtylaminsulfosäuren oder den Alkylderivaten derselben, so entstehen rothe Azofarbstoffe, welche die Baumwolle direct färben. Zur Erläuterung des Verfahrens sollen folgende Beispiele dienen:

1. Diamidophenyltolyl + Naphthionsäure.

20 kg Diamidophenyltolyl oder die entsprechende Menge des Chlorhydrates oder Sulfats werden mit Salzsäure und Natriumnitrit in die Tetrazoverbindung des Phenyltolyls umgewandelt und diese mit 55 kg naphthionsaurem Natron in wässeriger alkalischer oder essigsaurer Lösung combinirt. Nach einigem Stehen wird der Farbstoff aufgekocht, ausgesalzen, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle im Seifenbade direct roth.

2. Diamidophenyltolyl + β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner.

Ersetzt man in Beispiel 1. die dort angegebene Menge Naphthionsalz durch das Natronsalz der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure, so erhält man einen Farbstoff, welcher ebenfalls Baumwolle direct roth färbt.

3. Diamidophenyltolyl + Naphthionsäure + α-Naphtolsulfosäure.

10 kg Diamidophenyltolyl werden zunächst mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt.

Die so erhaltene Lösung lässt man in eine Lösung von 12 kg trockenem Natriumnaphthionat und 32 kg essigsaurem Natron in 900 l Wasser einlaufen. Dabei entsteht ein Zwischenproduct, welches bei der Combination mit α-Naphtolsulfosäure einen Farbstoff liefert, welcher Baumwolle direct braunviolett färbt.

4. Diamidophenyltolyl + β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner).

10 kg Diamidophenyltolyl werden diazotirt und zunächst mit 17,5 kg β-naphtylamindisulfosaurem Natron combinirt. Nach beendigter Reaction bringt man das erhaltene Product in eine Lösung von 14 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron in 500 kg Wasser, kocht den erhaltenen Farbstoff auf, filtrirt denselben ab und trocknet ihn.

5. Diamidophenyltolyl + Methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure.

10 kg Diamidophenyltolyl werden mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Lösung der Tetrazoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 26 kg methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosaurem Natron in 800 l Wasser einfliessen. Nach einiger Zeit kocht man auf, salzt aus, filtrirt

und trocknet den Farbstoff. Derselbe färbt Baumwolle direct blauroth.

Das Diamidophenyltolyl wird in der Weise dargestellt, dass man aus o-Toluidin, Nitrobenzol und Aetznatron zuerst ein Condensationsproduct darstellt, welches sich durch alkalische Reductionsmittel in Benzolhydrazotoluol überführen lässt. Letzteres geht mit Säuren durch moleculare Umlagerung in Diamidophenyltolyl über.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung rother, die Baumwolle direct färbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man in den durch die Patente No. 28753, 35613, 39096, 41095, 41362, 43125, 41761, 42021, 42771 und 43169 geschützten Verfahren dasjenige Diamidophenyltolyl, welches sich nach dem Verfahren des Patentes No. 52839 herstellen lässt, an die Stelle der in jenen Patenten genannten Basen Benzidin, Tolidin und Diamidodixylyl setzt und 1 Molecül der aus dem Diamidophenyltolyl dargestellten Tetrazoverbindung combinirt mit:

1. 2 Mol. Naphthionsäure,
2. 1 Mol. Naphtylamindisulfosäure (Patent No. 40571) und 1 Mol. Naphthionsäure,
3. 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R + 1 Mol. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner),
4. 1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. Naphtolsulfosäure (Neville und Winther),
5. 2 Mol. β - Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner),
6. 2 Mol. Aethyl-β-naphtyl-δ-monosulfosäure,
7. 2 Mol. α - Naphtylamin - α - sulfosäure (Laurent),
8. 2 Mol. β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (Dahl),
9. 2 Mol. α - Naphtylamin - δ - disulfosäure (Patent No. 40571),
10. 2 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R,
11. 1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner),
12. 1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
13. 1 Mol. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
14. 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R + 1 Mol. β-Naphtylamin,
15. 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R + 1 Mol. Naphthionsäure,
16. 1 Mol. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure + 1 Mol. β-Naphtylamin,
17. 1 Mol. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin,
18. 2 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
19. 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + 1 Mol. Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

No. 54112. Kl. 22. Dr. ROB. HIRSCH in BERLIN.

Verfahren zur Trennung von Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin.

Erloschen Januar 1891.

Vom 24. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 5. Juni 1890. — Ertheilt d. 24. September 1890.

Wird ein Gemenge von Nitrobenzol und Orthonitrotoluol in molecularen Verhältnissen bei Gegenwart von Alkohol und Natronlauge der Reduction mit Zinkstaub unterworfen, so ist das Endproduct der Reaction ein Gemenge von Hydrazobenzol, Hydrazotoluol und Methylhydrazobenzol. Als Zwischenproducte treten — neben den symmetrischen Verbindungen — Methylazoxybenzol und Methylazobenzol auf.

Das Methylhydrazobenzol unterscheidet sich von seinen niederen und höheren Homologen durch den niedrigeren Schmelzpunkt, der bei ca. 95° liegt, und durch eine grössere Löslichkeit in Alkohol. Lässt man das durch alkalische Reduction von 47 g Nitrobenzol und 53 g Nitrotoluol in 500 g Alkohol erhaltene Product erkalten und trennt man die auskrystallisirte Hydrazoverbindung von der Mutterlauge, so wird aus letzterer durch Wasserzusatz das ziemlich reine Methylhydrazobenzol gefällt,

welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol unter Einleiten von Schwefelwasserstoff gereinigt wird. Da es sich indessen ausserordentlich schnell zu dem in Alkohol leicht löslichen Methylazobenzol oxydirt und eine scharfe Trennung von seinen Homologen nicht gelingt, ist es zweckmässiger, nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Behandeln mit Salzsäure umzulagern, Benzidin und dessen Homologe als Sulfate zu fällen und die drei Basen in folgender Weise zu trennen: 15 kg des durch das oben beschriebene Verfahren erhaltenen Basengemisches werden in 1000 l Wasser aufgekocht und von ungelöster Base siedend heiss filtrirt. Der Rückstand, nochmals mit 400 l Wasser ausgekocht, ist reines Tolidin (ca. 2,5 kg).

Die vereinigten Lösungen der ersten und zweiten Kochung werden auf 25° abgekühlt, und es wird von der dadurch erhaltenen Ausscheidung, welche mit A bezeichnet wird, abfiltrirt. Das Filtrat wird mit ca. 1,5 kg Schwefelsäure gefällt; der Niederschlag B besteht zu etwa 85 % aus dem Sulfat von Methylbenzidin und zu ca. 15 % aus Benzidinsulfat. Er wird von der Lösung abfiltrirt, letztere mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt und wieder zu einer zweiten und dritten Auskochung der Ausscheidung A in gleicher Weise wie oben benutzt. Bei einer vierten Auskochung giebt die erkaltete und filtrirte Lösung nicht mehr auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort einen reichlichen pulverigen, sondern erst nach einigen Secunden einen geringen schimmernden Niederschlag als Zeichen, dass der Rückstand (ca. 2,5 kg) reines Benzidin ist.

Die vereinigten Niederschläge B werden mit 3,5 kg Aetznatron und 400 kg Wasser dreimal ausgekocht, Benzidin bleibt wesentlich ungelöst, und aus den drei Krystallisationen werden ca. 8,5 kg Methylbenzidin rein erhalten.

Da die Basengemische nicht immer die gleiche Zusammensetzung haben, ist es nothwendig, die Wassermengen zu variiren; im Allgemeinen empfiehlt es sich, um so weniger Wasser anzuwenden, je mehr Tolidin die Mischung enthält. Ein Vorversuch im Kleinen giebt darüber leicht Aufschluss.

Methylbenzidin krystallisirt aus Wasser in schimmernden Blättchen. Unter Wasser schmelzen dieselben bei ca. 90° zu einem gelben Oel, das bei 82° wieder fest wird. Benzidin schmilzt erst bei 99,5° und wird bei 95° fest. Beim Krystallisiren der heiss gesättigten Lösung von Methylbenzidin scheidet sich dieses daher zuerst als milchige Trübung aus.

Die folgende Tabelle zeigt seine Verschiedenheit von Benzidin und Tolidin:

	Benzidin	Methylbenzidin	Tolidin
Schmelzpunkt	128°	113—115°	126,5°
Schmelzpunkt in Wasser	99,5°	90	bleibt fest
1 Theil braucht zur Lösung: heisses Wasser	95	ca. 100	300
1 Theil braucht zur Lösung: kaltes Wasser	2500	650	7000
Diacetylverbindung: Schmelzpunkt	317°	310°	306°
Diacetylverbindung: löslich in Theilen Eisessig	12	6	6
Benzylidenverbindung: Schmelzpunkt	227	217	149°
Krystallisirt aus Alkohol in	wolkigen Flocken	gelbschimmernden Blättchen	langen Nadeln
Kalte wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure	schwache schimmernde Trübung	starker flockiger Niederschlag	bleibt klar

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Trennung von Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin, darin bestehend, dass man aus dem Basengemisch das Benzidin und Methylbenzidin durch Auskochen mit Wasser auszieht, aus der erkalteten Lösung dieser beiden Basen nach dem Filtriren durch Zusatz von Schwefelsäure den grössten Theil des Methylbenzidins als Sulfat abscheidet und aus dieser letzteren

Ausscheidung das Methylbenzidin durch Kochen mit verdünnter Natronlauge gewinnt.

Nähere Angaben über Methylbenzidin, welches mit dem des Patentes 52839 identisch sein dürfte, machte R. Hirsch, Ber. XXIII, 3222.

No. 54599. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von rothen substantiven Farbstoffen aus Ortho-m-Tolidin und Mono-m-methylbenzidin.

Vom 22. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 1. August 1889. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Die in der Literatur verzeichneten Thatsachen in Bezug auf die Verwendbarkeit von m-substituirten Benzidinen zur Darstellung von substantiven Farbstoffen lassen die Gesetzmässigkeit hervortreten, dass diese m-Derivate hierzu nicht befähigt sind.

Nicht nur durch Einführung von Chlor, Carboxyl und Sulfoxyd (Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, S. 258), sondern auch von Methyl in die m-Stellung (Weingärtner, Chem. Ztg. 1888, No. 25) verliert das Benzidin die Eigenschaft, substantive Farbstoffe zu bilden, überdies sind die Combinationen dieser m-substituirten Benzidine mit Naphthionsäure, im Gegensatz zu denjenigen der o-substituirten Benzidine, ausnahmslos orangegelb bis orange.

Vorliegende Erfindung nun beruht auf der Beobachtung, dass obige Gesetzmässigkeit nicht in den Fällen zutrifft, bei welchen nur eine einmalige Substitution von Methyl in der m-Stellung vorliegt.

Diese Benzidinhomologen geben mit Naphthionsäure werthvolle rothe substantive Farbstoffe, ein Effect, welcher mit dem ungenügenden Färbevermögen der entsprechenden orangegelben Combination des zweifach m-substituirten Benzidins im unerwarteten Widerspruche steht.

Ein derartiges Homologes des Benzidins, das o-m-Tolidin, ist von G. Schultz schon im Jahre 1885 (Ber. d. d. chem. Ges., XVII, S. 471) beschrieben worden, hat aber eine technische Verwerthung bis jetzt nicht gefunden; das im vorliegenden Falle zur Darstellung von Farbstoffen benutzte Mono-m-methylbenzidin war bisher unbekannt.

I. Farbstoff aus o-m-Tolidin.

10 kg o-m-Tolidinsulfat werden mit 18,5 kg Salzsäure (25 % HCl), 300 kg Wasser und 100 kg Eis angerührt bezw. gelöst und mit einer Lösung von 4,5 kg Natriumnitrit (96 % $NaNO_2$) in 9 kg Wasser diazotirt, zu welchem Zweck man nach dem Einlaufen der Nitritlösung noch zwei Stunden lang bei 0° rührt.

Die Disazoverbindung wird hierauf in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 22,6 kg krystallisirtem naphthionsaurem Natron und 20 kg krystallisirtem Natriumacetat in 450 kg Wasser eingetragen. Nach 1 Stunde fügt man 9 kg calcinirte Soda hinzu.

Nach 3—4 tägigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Man fällt mit Kochsalz, presst und trocknet den Farbstoff, welcher eventuell durch wiederholtes Lösen und Ausfällen mit Kochsalz gereinigt wird. Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Derselbe färbt Baumwolle in alkalischem Bade ohne Hülfe von Beize mit lebhaft gelbrother Nüance.

II. Farbstoff aus Mono-m-methylbenzidin.

a) Darstellung des Mono-m-methylbenzidins.

Eine abgekühlte Mischung von 10 kg Anilin und 42,5 kg Salzsäure (25 %) wird mit 20 kg Eis versetzt und unter Kühlung mit einer Lösung von 7,8 kg Natriumnitrit (96 % $NaNO_2$) in 20 kg Wasser diazotirt.

Die Diazobenzolchloridlösung wird in 60 kg o-Toluidin eingetragen und 12 Stunden bezw. so lange gerührt, bis eine Probe, mit Salzsäureüberschuss erhitzt, keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt.

Hierauf wird der Ueberschuss von o-Toluidin mit Dampf abgetrieben.

Das so entstandene Amidoazobenzoltoluol bildet eine braune krystallinische Masse.

Dasselbe enthält wechselnde Mengen von o-Amidoazotoluol; für die weitere technische Verwendung ist die Abtrennung desselben nicht nöthig.

10 kg des wie vorstehend erhaltenen Amidoazobenzoltoluols werden dann in 100 kg Sprit (95 %) gelöst, die Lösung wird mit 12,5 kg Schwefelsäure (66° B.) unter Kühlen und beständigem Rühren versetzt. Zu dem auf 0° abgekühlten Brei giebt man eine Lösung von 3,4 kg Natriumnitrit (96 % $NaNO_2$) in 4,5 kg Wasser.

Nach Zusatz derselben rührt man noch einige Stunden unter Kühlen und erhitzt schliesslich unter beständigem Rühren am Rückflusskühler im Wasserbad bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung.

Der Alkohol wird hierauf abdestillirt, der Rückstand mit Ligroïn extrahirt und der in demselben gelöste Azokörper nach dem Verjagen des Ligroïns durch Destillation mit überhitztem Dampf gereinigt.

Durch Waschen des Destillats mit verdünnter Salzsäure werden kleine Mengen primärer Basen entfernt. Das so gewonnene Azobenzoltoluol bildet ein orangerothes Oel, welches nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

10 kg dieses Azobenzoltoluols werden dann in 20 kg Sprit (95 %) unter Erwärmen gelöst; die warme Lösung wird in eine Lösung von 26 kg Zinnchlorür ($Sn\,Cl_2 + 2$ aq.) in 60 kg Salzsäure (25 % HCl) allmählich eingetragen. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Mischung durch Ausscheidung von Krystallen des entstandenen m-Methylbenzidinchlorhydrats eine weisse Farbe angenommen hat. Durch Rückflusskühlung wird einem Verflüchtigen des Alkohols vorgebeugt. Nach dem Abkühlen wird die ausgeschiedene Substanz von der Zinnlösung getrennt, mit Salzsäure (25 % HCl) gewaschen und gepresst.

Den Presskuchen löst man in 60 kg warmen Wassers und entzinnt die Lösung desselben durch Zinkblech. Die zinnfreie Lösung versetzt man mit einer Lösung von 20 kg Glaubersalz in 40 kg Wasser, wodurch das Sulfat des m-Methylbenzidins als weisser krystallinischer Niederschlag ausfällt; derselbe wird gepresst und getrocknet.

Das so erhaltene Sulfat löst sich im Verhältniss 1 : 240 in siedendem Wasser, aus der erkalteten Lösung scheidet es sich zum grossen Theil krystallinisch ab. Dasselbe enthält o-m-Tolidinsulfat, ist dagegen frei von Benzidinsulfat.

Die Base konnte nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

b) Darstellung des rothen Naphthionsäurefarbstoffes.

Man verfährt wie unter I. beschrieben, mit der Modification, dass auf 10 kg Mono-m-methylbenzidinsulfat 20 kg Salzsäure (25 % HCl) und 5 kg Nitrit für die Darstellung der Diazoverbindung und 24 kg krystallisirtes naphthionsaures Natron und 21 kg krystallisirtes essigsaures Natron für die Darstellung des Farbstoffes verwendet werden.

Der Farbstoff stellt ein braunrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade ohne Hülfe von Beize lebhaft roth, von mehr bläulicher Nüance als der unter I. beschriebene.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung rother, substantiver Azofarbstoffe, indem nach dem durch Patent No. 28753 geschützten Verfahren:

1. die Disazoverbindung des o-m-Tolidins mit 2 Molecülen Naphthionsäure,
2. die Disazoverbindung des Mono-m-methylbenzidins mit 2 Molecülen Naphthionsäure combinirt wird.

A. P. 429350 (Körner A. to Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 1889 No. 13558.

Die Combination von Methylbenzidin und Naphthionsäure, welche als **Baumwollroth** in den Handel kommt, steht hinsichtlich ihrer Affinität zur ungebeizten Baumwolle und Nüance der Färbung zwischen dem gelbrothen auf Baumwolle kaum ziehenden Farbstoff aus m-Tolidin und Naphthionsäure, und Congoroth.

No. 44045. Kl. 22. ALCIDE FRANCOIS POIRRIER und DANIEL AUGUSTE ROSENSTIEHL in PARIS.

Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin.

Vom 27. Juli 1887 ab.

Ausgelegt d. 24. October 1887. — Ertheilt d. 6. Juni 1888.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen, hergestellt aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin, welche aus Metanitroanilin bezw. aus dem im reinen Zustande bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin gewonnen werden.

Welcher von diesen beiden letztgenannten Körpern auch als Rohstoff angewendet wird, immer besteht das Verfahren darin, den betreffenden Stoff in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das erhaltene Product der Wirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen und das diazotirte Azoxyderivat mit gewissen Stoffen, z. B. den Phenolen, den Oxyphenolen, den primären, sekundären und tertiären Aminen, den Diaminen oder deren Sulfo- und Carboxylderivaten, zu Farbstoffen zu combiniren.

I. Darstellung des Azoxyanilins durch Reduction der Metanitranilins in alkalischer Flüssigkeit und Diazotirung desselben.

13,4 kg Metanitranilin werden in 1100 l kochenden Wassers gelöst. In diese Lösung schüttet man 144 kg Aetznatronlauge von 36° B., erhitzt die Lösung bis zum Siedepunkt und fügt derselben nach und nach und vorsichtig 19 kg Zinkstaub zu. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher das Reductionsproduct in fast reinem Zustande ist. Man reinigt dieses Product durch einfache Krystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser.

10,6 kg dieses Reductionsproductes werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 600 l Wasser gelöst. Man kühlt die Lösung ab und setzt derselben nach und nach eine Lösung von 9,6 kg Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser zu.

II. Darstellung von Farbstoffen aus Azoxyanilin.

Farbstoff mit α-Naphtolsulfosäure.

Die das diazotirte Azoxyanilin enthaltende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg α-naphtolsulfosaurem Natron und 10 kg Natriumcarbonat, in 2000 l Wasser gelöst, vermischt. Man lässt die Flüssigkeit ruhig stehen und fällt alsdann mit Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich.

Farbstoff mit Metatoluylendiamin.

Die das diazotirte Azoxyanilin enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 12,2 kg Metatoluylendiamin in 1100 l Wasser versetzt und dem Gemisch ein Ueberschuss von Natriumcarbonat zugefügt. Man fällt durch Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt braun und ist in Wasser wenig löslich.

Ersetzt man die α-Naphtolsulfosäure oder das Metatoluylendiamin durch die entsprechende Menge eines der folgenden Körper, so erhält man auf dieselbe Art Farbstoffe, welche beim Färben die folgenden Nüancen geben:

β-Naphtolsulfosäure orange, in Wasser leicht löslich;

β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) lebhaft roth, in Wasser leicht löslich;

Resorcin lebhaft gelb, in Wasser wenig löslich;

Naphthionsäure orange, in Wasser wenig löslich;

β-Naphtylaminsulfosäure orangegelb, in Wasser hinreichend löslich;

α-Naphtylamin roth, in Wasser unlöslich.

III. Darstellung des Azoxytoluidins durch Reduction des bei 107° schmelzenden Nitrotoluidins in alkalischer Flüssigkeit und Diazotirung desselben.

Man verfährt wie unter I. für das Metanitranilin angegeben. Einer kochenden Lösung von 15,2 kg Nitrotoluidin in ungefähr 1200 l Wasser und 144 kg Aetznatronlauge von 36° B. setzt man in kleinen Mengen 19 kg Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man

durch Krystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser reinigt.

8 kg dieses Reductionsproductes werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. gelöst und auf 600 l mit Wasser verdünnt. Man setzt dieser Lösung alsdann nach und nach und unter Abkühlung 4,7 kg Natriumnitrit, in 15 l Wasser gelöst, hinzu.

IV. Darstellung von Farbstoffen aus Azoxytoluidin.

In die Lösung der Diazoverbindung des Azoxyderivats schüttet man 16,3 kg α-naphtolsulfosaures Natron, in 2000 l Wasser gelöst und setzt 100 kg Natriumcarbonat zu. Sobald die Reaction beendet ist, kann der Farbstoff durch Kochsalz leicht ausgefällt werden. Er färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich.

Wenn man in gleicher Weise mit den folgenden Körpern verfährt, so erhält man Farbstoffe, welche die folgenden Nüancen geben:

β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) roth, leicht löslich in Wasser;
Resorcin gelbbraun, wenig löslich in Wasser;
Naphthionsäure röthlich gelb, wenig löslich in Wasser;
Phenol lebhaft gelb, unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser;
α-Naphtylamin braun.

Sämmtliche in der Beschreibung genannten Farbstoffe haben die Eigenschaft, nicht gebeizte Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle im neutralen, alkalischen oder sauren Bade und Baumwolle oder Wolle mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein angewendeten Beizen oder Salzen zu färben.

Die Verhältnisszahlen der angewendeten Reagentien und die Art des benutzten Reductionsmittels können andere als die angegebenen sein.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azoxyanilin aus Metanitranilin und von Azoxytoluidin aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin durch Reduction in alkalischer Lösung mittelst Zinkstaubes.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1. erhaltenen Azoxyanilins mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtylamin oder Metatoluylendiamin.
3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1. erhaltenen Azoxytoluidins mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphthionsäure, Phenol oder α-Naphtylamin.

A. P. 380927, 380928 (A. Poirrier und Roussin). E. P. 1887 No. 9315, 11976, 12692. Fr. P. 184549, 202675, 203418. Der wichtigste Farbstoff dieses und der dazugehörigen folgenden Patente ist das St. Denisroth aus m-Azoxyanilin und 1,4 α-Naphtolmonosulfosäure. Der Farbstoff zieht ziemlich schlecht auf ungebeizte Baumwolle, liefert aber nach einem etwas umständlichen Verfahren in stark alkalischer Lösung gefärbt, klare blaurothe Töne, die gegen Säuren unempfindlich sind. Die Anwendung ist eine beschränkte.

No. 44554. Kl. 22. ALCIDE FRANCOIS POIRRIER und DANIEL AUGUSTE ROSENSTIEHL in PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Azoxyproducten aus Nitrotoluidin und Nitroxylidin und von Farbstoffen aus denselben.

Zusatz zu No. 44045 vom 27. Juli 1887.

Vom 6. September 1887 ab.
Ausgelegt d. 20. October 1887. — Ertheilt d. 25. Juli 1888.

In dem Hauptpatente ist ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Metanitranilin bezw. aus dem bei 107° C. schmelzenden Nitrotoluidin beschrieben worden.

Der Gegenstand des vorliegenden Zusatz-

patentes bildet die Anwendung desselben Verfahrens auf die Darstellung von Azofarbstoffen aus dem in reinem Zustande bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin bezw. aus dem in reinem Zustande bei 123° schmelzenden Nitroxylidin.

Welcher von diesen beiden Körpern als Rohstoff auch angewendet wird, immer besteht das Verfahren darin, das nitrirte Amin in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das Reductionsproduct der Wirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen und das so erhaltene Polyazoderivat mit gewissen Stoffen, wie z. B. den Phenolen, den Oxyphenolen, den Naphtolen, den Oxynaphtolen, den primären, secundären und tertiären Aminen, den Diaminen, sowie den Alkyl-, Sulfo- und Carboxylderivaten aller dieser Körper zu combiniren.

I. Darstellung von Farbstoffen aus dem bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin.

a) Darstellung des Reductionsproductes des Nitrotoluidins und des Polyazoderivates.

Man trägt in 300 l Wasser 15,2 kg Nitrotoluidin ein, lässt aufkochen und setzt nach und nach 15 kg Zinkstaub von 88 % und 100 kg Aetznatronlauge vom specifischen Gewicht 1,36 hinzu.

Der Zinkstaub und die Lauge werden im Zeitraum von einer Stunde in zwei Portionen zugegeben. Man erhitzt während 8 bis 10 Stunden, lässt abkühlen und filtrirt. Der Niederschlag bildet das Reductionsproduct, welches durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Man nimmt 12 kg dieses Productes und löst dieselben in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 600 l Wasser. Alsdann setzt man der Lösung nach und nach und unter Abkühlen eine Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit in 20 l Wasser hinzu.

b) Darstellung der Farbstoffe.

Die Darstellung des Farbstoffes, welcher mit α-Naphtol-α-monosulfosäure erhalten wird, geschieht in folgender Weise: Die das Polyazoderivat enthaltende, von den 12 kg des Reductionsproductes herrührende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 10 kg Natriumcarbonat in 2000 l Wasser gelöst vermischt. Man lässt einige Stunden stehen und fällt durch Kochsalz. Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser löslichen Farbstoff.

Ersetzt man die α-Naphtol-α-monosulfosäure durch die äquivalenten Mengen der folgenden Körper, so erhält man analoge Farbstoffe.

Die β-Naphtol-α-disulfosäure giebt einen lebhaft rothen Farbstoff, welcher in Wasser löslich ist und leicht durch Kochsalz gefällt wird.

Die β-Naphtol-β-monosulfosäure giebt einen orangen, leicht löslichen Farbstoff; Resorcin einen gelben, wenig löslichen Farbstoff; Metaphenylendiamin einen gelbbraunen, wenig löslichen Farbstoff; β-Naphtylaminsulfosäure einen orangen, hinreichend löslichen, durch Kochsalz leicht zu fällenden Farbstoff; α-Oxynaphtoësäure einen braunen, hinreichend löslichen Farbstoff; α-Naphtylamin einen rothbraunen Farbstoff.

II. Darstellung von Farbstoffen aus dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin.

a) Darstellung des Reductionsproductes des Nitroxylidins und des Polyazoderivates.

Einer kochenden Lösung von 16,6 kg Nitroxylidin in ungefähr 1300 l Wasser und 144 kg Aetznatronlauge von 36° B. setzt man nach und nach 19 kg Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation aus Alkohol reinigt.

13,5 kg dieses Reductionsproductes werden in 25 kg Salzsäure und 600 l Wasser gelöst. Man kühlt die Lösung ab und giesst in dieselbe nach und nach eine Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit in 20 l Wasser hinein.

b) Darstellung der Farbstoffe.

Die Darstellung des Farbstoffes, welcher aus α-Naphtol-α-monosulfosäure gewonnen wird, geschieht z. B. in folgender Weise:

Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird in eine Lösung von 22,5 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 10 kg Natriumcarbonat in 2000 l Wasser hineinfliessen gelassen. Nach einigen Stunden ist der Farbstoff gebildet. Man fällt ihn leicht durch Kochsalz; er färbt roth.

Wenn man die 22,5 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure durch die äquivalente Menge eines der folgenden Körper ersetzt, so erhält man auf dieselbe Art Farbstoffe, welche die folgenden Eigenschaften haben:

β-Naphtol-β-monosulfosäure: orange Farbstoff, leicht löslich und durch Kochsalz leicht fällbar,

β-Naphtol-α-disulfosäure: lebhaft rother Farbstoff, leicht löslich und durch Kochsalz leicht fällbar,

Resorcin: gelber Farbstoff, wenig löslich,

α-Naphtylamin: brauner Farbstoff, sehr wenig löslich.

Die sämmtlichen in der Beschreibung genannten Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Die Verhältnisszahlen der angegebenen Reagentien können verändert werden.

Patent-Ansprüche:

1. Die Anwendung des im Anspruch 1. des Hauptpatentes No. 44045 geschützten Verfahrens auf die Darstellung der Azoxyderivate des bei 78° schmelzenden Nitrotoluidins und des bei 123° schmelzenden Nitroxylidins in alkalischer Flüssigkeit.
2. Die Anwendung der nach Anspruch 1. erhaltenen Azoxyverbindungen zur Darstellung von Azofarbstoffen, indem man:
   a) das Azoxytoluidin mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure-Resorcin, Metaphenylendiamin, β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Oxynaphtoësäure, oder α-Naphtylamin combinirt;
   b) das Azoxyxylidin mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, Resorcin oder α-Naphtylamin combinirt.

No. 51363. Kl. 22. ALCIDE FRANCOIS POIRRIER und DANIEL AUGUSTE ROSENSTIEHL in PARIS.

Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin.

Zweiter Zusatz zu No. 44045 vom 27. Juli 1887.

Vom 15. Februar 1889 ab.
Ausgelegt d. 15. August 1889. — Ertheilt d. 19. Februar 1890.

Statt, wie im Hauptpatent No. 44045 und dem ersten Zusatzpatent No. 44554 angegeben, ein Molecül der Diazoverbindung von Azoxyanilin oder Azoxy-p- bezw. -o-toluidin mit zwei Molecülen desselben Phenols oder Amins zu vereinigen, werden gemischte Azofarbstoffe dargestellt, indem die obengenannten Diazokörper mit zwei verschiedenen Molecülen verbunden werden.

Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe ist folgendes:

I. 10 kg Azoxyanilin werden mit 9 kg Salzsäure in 100 l Wasser gelöst; unter Umrühren und Abkühlen lässt man sodann noch 12 kg Salzsäure und 18,6 l Natriumnitritlösung von 32,2 % Reingehalt zufliessen. Dem nun vollständig diazotirten Azoxyanilin werden hierauf 625 l einer Lösung von α-naphtol-α-sulfosaurem Natron, die 5,625 kg Naphtol entspricht, zugegeben und eine hinreichende Menge essigsaures Natron, um den etwaigen Ueberschuss an Salzsäure zu sättigen. Man erhält auf diese Art ein rothgefärbtes Zwischenproduct, welches sich aus der Flüssigkeit abscheidet und vollständig alles diazotirte Azoxyanilin gebunden enthält. Dieses Zwischenproduct besitzt die Eigenschaft, sich mit einem zweiten Molecül eines Phenols oder Amins zu verbinden.

II. In die wie angegeben gewonnene Flüssigkeit giesst man sofort 100 l einer Lösung von β-naphtoldisulfosaurem Natron

(R-Salz) 5,625 kg Naphtol entsprechend und neutralisirt schliesslich mit Soda. Nach 12 stündigem Stehen wird der orangerothe Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet.

III. Ersetzt man in II. das naphtoldisulfosaure Natron durch 5,625 kg α-Naphtol in alkalischer Lösung, so erhält man ebenfalls einen orangerothen Farbstoff.

IV. Wird das in I. angeführte Azoxyanilin durch eine äquivalente Menge Azoxy-p-toluidin, d. h. das im Hauptpatent unter III. beschriebene Azoxytoluidin, ersetzt, so entsteht ein rother Farbstoff.

V. Mit Azoxy-o-toluidin, dessen Darstellung im Abschnitt I. des Patentes No. 44554 beschrieben ist, erhält man ein etwas blaustichigeres Roth.

Diese Farbstoffe färben ungebeizte vegetabilische Faser prächtig roth und sind ausserordentlich säurebeständig.

Patent-Anspruch:

Diejenige Abänderung der durch die Ansprüche 2. und 3. des Hauptpatentes No. 44045 und den Anspruch 2a. des Zusatzpatentes No. 44554 geschützten Verfahrens, welche sich ergiebt, wenn ein Molecül einer Diazoverbindung des Azoxyanilins oder Azoxy-p- bezw. -o-toluidins mit 1 Molecül α-Naphtol-α-sulfosäure zu einem Zwischenproduct combinirt wird, welches eine freie Diazogruppe enthält und daher noch ein Molecül β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) oder α-Naphtol zu binden vermag.

No. 54529. Kl. 22. ALCIDE FRANCOIS POIRRIER und DANIEL AUGUSTE ROSENSTIEHL in PARIS.

Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe aus Azoxyanilin bezw. -toluidin.

Dritter Zusatz zu No. 44045.

Vom 13. März 1890 ab.

Ausgelegt d. 30. Juni 1890. — Ertheilt d. 22. October 1890.

Im Hauptpatent No. 44045 und dessen erstem Zusatz No. 44554 ist ein Verfahren zur Darstellung von m-Azoxyanilin, m-Azoxytoluidinen und m-Azoxyxylidin, sowie die Darstellung von mehreren von diesen Körpern sich ableitenden Azofarbstoffen beschrieben.

Den Gegenstand des vorliegenden Zusatzpatentes bildet die Darstellung von Farbstoffen durch Verbindung der Salicylsäure bezw. von deren Homologen mit den oben genannten Azoxyaminen. Es entstehen dadurch gelbe Farbstoffe, die sich durch die Eigenschaft auszeichnen, mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und walkecht anzufärben.

Beispiel I. 11,4 kg m-Azoxyanilin werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 1200 l Wasser gelöst. Der durch Eis gekühlten Flüssigkeit wird nach und nach eine Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 21 kg Wasser zugegeben. Nach erfolgter Einwirkung wird die obige Mischung in 1200 l Wasser, welches 13,8 kg Salicylsäure in Form von Natronsalz enthält, gegossen. Der entstandene Farbstoff wird durch Salzsäure als unlösliche Säure abgeschieden, auf Filtern gesammelt, gewaschen, gepresst, mit 20 l Natronlauge von 40° B. angerührt und so in ein wasserlösliches Natronsalz übergeführt, welches am besten in Form von Paste verbraucht wird.

Beispiel II. Ersetzt man im Beispiel I. die 11,4 kg Azoxyanilin durch 12 kg Azoxy-o- oder -p-toluidin, so erhält man ähnliche Farbstoffe.

Beispiel III. Ebenso wie Salicylsäure verhalten sich die verschiedenen Kresotinsäuren; die entsprechenden Azofarbstoffe entstehen, wenn in Beispiel I. und II. die Salicylsäure durch m- oder o- oder rohe Kresotinsäure in äquivalenter Menge (15,2 kg) ersetzt wird.

Patent-Anspruch:

Bei den durch die Ansprüche 2. und 3. des Hauptpatentes No. 44045 und den An-

spruch 2a des ersten Zusatzpatentes No. 44554 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination von Azoxyanilin, Azoxy-o-toluidin oder Azoxy-p-toluidin mit Phenolen bezw. Aminen der Ersatz der dort genannten Phenole bezw. Amine durch Salicylsäure, m-Kresotinsäure, o-Kresotinsäure oder rohe Kresotinsäure behufs Herstellung gelber Farbstoffe, welche gebeizte Wolle licht- und walkecht färben.

No. 54655. Kl. 22. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus p-Azoxyanilin.

Vom 27. November 1889 ab.

Ausgelegt d. 17. Juli 1890. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Darstellung von Farbstoffen durch Combination von p-Azoxyanilin mit α-Naphtolsulfosäure (Neville und Winther) oder β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz).

Das Verfahren ist folgendes: Man löst 10 kg p-Azoxyanilin in 25 kg Salzsäure (20° B.) und 600 l Wasser und trägt in diese Lösung nach dem Abkühlen 6,6 kg Natriumnitrit ein.

Nach einer Stunde lässt man die Flüssigkeit in eine alkalische Lösung von 22 kg α-naphtolsulfosaurem Natron (Neville und Winther) oder 31 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) einlaufen.

Im ersten Falle erhält man einen violettrothen, im zweiten Falle einen blauvioletten Farbstoff.

Diese Farbstoffe sind von den im Patent No. 44045 beschriebenen analogen Derivaten des m-Azoxyanilins verschieden, denn die Disazoverbindung des m-Azoxyanilins giebt mit α-Naphtolsulfosäure (Neville und Winther) ein Orangeroth und mit β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) ein lebhaftes Roth.

Die Farbstoffe sind in Wasser löslich; sie besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade zu färben, wobei sich nach dem Auswaschen mit reinem Wasser Nüancen ergeben, welche gegen schwache und gegen starke Säuren sehr widerstandsfähig sind.

Patent-Anspruch:

Das Verfahren zur Darstellung von rothvioletten bezw. blauvioletten Farbstoffen durch Combination des Disazoderivats des p-Azoxyanilins mit α-Naphtolsulfosäure (Neville und Winther) oder β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz).

No. 56456. Kl. 22. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen.

Vom 20. December 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. September 1890. — Ertheilt d. 4. März 1891.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen durch Paarung der Diazoverbindungen von Paranitranilin mit α-Naphtol-α-sulfosäure (der Naphtylaminsulfosäure von Piria entsprechend) oder mit β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) von Metanitranilin der Nitroortho-

toluidine (Schmelzp. 107° bezw. 127° C.), von Nitroparatoluidin (Schmelzp. 78° C.) oder von Nitroxylidin (Schmelzp. 123° C.) mit der eben genannten α-Naphtol-α-sulfosäure und Reduction der auf diese Weise dargestellten nitrirten Azofarbstoffe mittelst Zinkstaub, arseniger Säure, Traubenzucker, Formaldehyd, Zinn oder Zinnoxydul in alkalischer Lösung.

No. 44269. Kl. 22. ALCIDE FRANCOIS POIRRIER und DANIEL AUGUSTE ROSENSTIEHL in PARIS.

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangsproduct.

Vom 28. August 1887 ab.

Ausgelegt d. 15. März 1888. — Ertheilt d. 4. Juli 1888.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Darstellung von Azofarbstoffen durch Reduction des Dinitrobenzils in alkalischer Flüssigkeit und durch Combination des Polyazoderivats, des Dinitrobenzyls mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol, α-Disulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

I. Darstellung des Reductionsproductes des Dinitrobenzyls in alkalischer Flüssigkeit und Darstellung des Polyazoderivats.

Dinitrobenzil ist die Verbindung, welche man erhält, wenn man das durch Oxydation des Benzoïns gewonnene Benzil nitrirt. Die Darstellung des Nitroderivats geschieht nach den Angaben von Zagumenny (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1872, S. 1100).

Die Darstellung des Dinitrobenzils wird noch vereinfacht, indem man Benzoïn direct nach denselben Angaben nitrirt, insofern alsdann die Oxydation und die Nitrirung gleichzeitig vor sich gehen.

Die Reduction des Dinitrobenzils geschieht in folgender Weise:

5 kg Dinitrobenzil werden mit 50 l Wasser und 23 kg Natronlauge von 36° B. gemischt, alsdann wird das Gemisch zum Kochen erhitzt und langsam und in kleinen Portionen 10 kg Zinkstaub eingeführt, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf giesst man dieselbe in 65 kg Salzsäure von 20° B. und lässt 20—30 Minuten kochen. Sodann neutralisirt man das Ganze mit 22,6 kg kohlensaurem Natron und filtrirt. Der Niederschlag von Zinkcarbonat wird mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeiten werden zusammengegossen und können, nachdem sie concentrirt sind, zur Darstellung des Polyazoderivats dienen.

Es ist nicht gelungen, diese Reductionsproducte zu isoliren. Die Flüssigkeiten enthalten nach der Reduction Amidoderivate, welche direct zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden können.

Um das Polyazoderivat darzustellen, nimmt man von der Lösung des Reductionsproductes eine Menge, welche 12,1 kg des Amidoderivats entspricht. Man setzt derselben 22 kg Salzsäure von 20° B. hinzu, kühlt mit Eis ab und lässt 26 kg einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von 33 % hineinfliessen; man rührt dann während einiger Augenblicke um und lässt 2—3 Stunden reagiren.

II. Darstellung der Farbstoffe.

1. Mit α-Naphtol-α-monosulfosäure. Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron vermischt und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Man lässt die Flüssigkeit während einiger Zeit ruhig stehen und fällt hierauf durch Kochsalz. Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser leicht löslichen Farbstoff.

2. Mit Metaphenylendiamin. Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 10,8 kg Metaphenylendiamin in 1000 l Wasser versetzt und dem Gemisch eine hinreichende Menge Natriumcarbonat zugefügt, damit die Lösung nach

Vollendung der Reaction schwach alkalisch bleibt. Man fällt durch Kochsalz. Der erhaltene Farbstoff färbt rothbraun.

Ersetzt man die die α-Naphtol-α-monosulfosäure oder das Metaphenylendiamin durch die äquivalente Menge eines der folgenden Körper, so gewinnt man analoge Farbstoffe.

Diphenylamin giebt einen orangegelben, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff.

α-Naphtylamin giebt einen rothvioletten, sehr leicht löslichen Farbstoff.

Naphthionsäure giebt einen braunen, löslichen Farbstoff.

β-Naphtol-α-disulfosäure giebt einen violetten, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff.

Die in der Beschreibung genannten Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Die Verhältnisszahlen der angegebenen Reagentien können verändert werden und das anzuwendende reducirende Agens kann ein anderes sein; denn die Erfahrung hat gelehrt, dass das Zink durch die äquivalente Menge arseniger Säure oder Zinnoxydul etc. ersetzt werden kann.

Patent-Anspruch:

Das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, bestehend in der Combination des Polyazoderivats des durch Reduction des Dinitrobenzyls in alkalischer Flüssigkeit erhaltenen Productes mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

E. P. 1887 No. 9414.

No. 45789. Kl. 22. ALCIDE FRANCOIS POIRRIER und DANIEL AUGUSTE ROSENSTIEHL in PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangsproduct.

Zusatz zu No. 44269 vom 28. August 1887.

Vom 9. December 1887 ab.

Ausgelegt d. 19. Juli 1888. — Ertheilt d. 7. November 1888.

In der Patentschrift No. 44269 ist ein Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, Dinitrobenzil in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren und das Polyazoderivat des so erhaltenen Reductionsproductes des Dinitrobenzils mit m-Phenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-sulfosäure zu combiniren.

Durch Diazotirung eines der obengenannten Farbstoffe und durch Combination dieses neuen Diazoderivats mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, Resorcin oder Phenol werden weitere Farbstoffe erhalten.

Der Farbstoff, welcher das Ausgangsproduct bildet, soll als „primärer Azofarbstoff", und diejenigen Farbstoffe, welche hieraus resultiren, als „secundäre Azofarbstoffe" bezeichnet werden.

Darstellung von secundären Azofarbstoffen.

Der primäre Azofarbstoff, welcher durch Combination des reducirten und diazotirten, condensirten Dinitrobenzils mit α-Naphtylamin erhalten wird, ist ein unlöslicher Farbstoff; 18,15 kg dieses Farbstoffes werden in 4000 l Wasser suspendirt und in der Kälte mit 46,8 l einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von 31 % und 37,5 l käuflicher Salzsäure diazotirt.

Die so erhaltene Diazoamidoverbindung löst sich in alkalischer Flüssigkeit nicht mit rother Farbe, wie die primäre Verbindung, auch zeigt sie eine viel grössere Beständig-

keit; in Wasser ist sie nur sehr wenig löslich.

Diese Diazoamidoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 45,9 kg β-Naphtol-α-disulfosäure, in 700 l Wasser gelöst, einfliessen. Man rührt 6 Stunden hindurch um und setzt etwas Kochsalz zu. Der vollkommen unlösliche Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet. Man gewinnt auf diese Weise einen violettbläulichen Farbstoff, welcher in Wasser leicht löslich ist.

Ersetzt man die β-Naphtol-α-disulfosäure, so erhält man 1. mit 33,7 kg α-Naphtol-α-sulfosäure einen Farbstoff, welcher blauer als der vorhergehende ist, 2. mit 33,7 kg β-Naphtol-β-monosulfosäure einen violettrothen Farbstoff, 3. mit 16,5 kg Resorcin einen violetten Farbstoff und 4. mit 14 kg Phenol einen braungelblichen Farbstoff.

Alle diese Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich und besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide zu färben und mit den verschiedenen in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man den nach Patent No. 44269 aus Dinitrobenzil, nach dessen Reducirung und Diazotirung und α-Naphtylamin dargestellten Körper diazotirt und dessen Diazoverbindung combinirt mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, Resorcin oder Phenol.

No. 42011. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von blauen Tetrazofarbstoffen, die sich vom Paraphenylendiamin einerseits und den Naphtolsulfosäuren andererseits ableiten.

Vom 22. Februar 1887 ab.
Ausgelegt d. 21. März 1887. — Ertheilt d. 16. November 1887.

Die aus den Veröffentlichungen (Ber. XVII, 343, 603, 876, 1350 R 525, und XVIII, R 627) bekannt gewordene Reihe der Azofarbstoffderivate des Paraphenylendiamins ist bisher technisch unverwerthet geblieben. Nach neueren Beobachtungen besitzen jedoch einzelne bisher nicht dargestellte Glieder dieser Reihe in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft, Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln intensiv, luft-, licht- und seifenecht zu färben.

Es sind dies folgende Disazoverbindungen oder Combinationen des Tetrazophenyls mit:

a) 2 Molecülen α-Naphtol-α-monosulfosäure (der Piria'schen Naphthionsäure entsprechend), färbt Baumwolle röthlich blau; die Färbung ist beständig gegen verdünnte Essigsäure und wird durch Natronlauge reinblau;

b) 1 Molecül α-Naphtol-α-monosulfosäure (wie vorstehend unter a) und 1 Molecül β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz) färbt Baumwolle blau, wird weder durch Essigsäure noch durch Natronlauge verändert.

Zur Darstellung der genannten Farbstoffe geht man von dem Griess'schen Amidodiazobenzol (Ber. XVII, 603) oder zweckmässiger von der acetylirten Diazoverbindung, dem Nietzki'schen Diazoacetanilid (Ber. XVII, 343), der Diazoverbindung des Monoacetylparaphenylendiamins aus und lässt zunächst diese Diazoverbindung auf je 1 Molecül α - Naphtol - α - monosulfosäure einwirken. Wendet man die acetylirte Diazoverbindung an, so erhält man entsprechend acetylirte Amidoazoverbindungen, aus welchen man dann die Acetylgruppe durch Kochen mit kaustischen Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure eliminirt. Die so erhaltene Amidoazoverbindung, welche im Nachstehenden als p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure bezeichnet werden soll, wird dann diazotirt und mit 1 Molecül

α-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure oder β-Naphtol-α-disulfosäure combinirt.

Zur Darstellung der unter b) genannten Farbstoffcombination kann man indessen auch zuerst die β-Naphtol-α-disulfosäure in den bereits bekannten Amidoazofarbstoff, die p-Amidobenzolazo-β-naphtol-α-disulfosäure (Ber. XVII, 343, 603) überführen, diesen Farbstoff dann diazotiren und schliesslich auf 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure einwirken lassen.

Die specielle Darstellungsweise erläutern nachstehende Beispiele:

I. Darstellung der p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure aus dem Diazoacetanilid.

15 kg Acetylparaphenylendiamin (p-Amidoacetanilid) werden in einer Mischung von 45 kg Salzsäure (32 %), 200 kg Wasser und 200 kg Eis gelöst. Zu dieser Lösung setzt man 7 kg Natriumnitrit, in der 3 fachen Menge Wasser gelöst, hinzu, rührt 1 Stunde lang und trägt dann die Lösung des entstandenen Diazoacetanilids in eine Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure und 30 kg calcinirter Soda in 2000 kg Wasser ein.

Die α-Naphtol-α-monosulfosäure wendet man zweckmässig in der Form ihrer Lösung an, wie man solche durch Umsetzung der Diazonaphthionsäure erhält, und bestimmt deren Gehalt durch Titration mit Diazobenzol in bekannter Weise.

Nach 24 stündigem Stehen wird der entstandene Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, die Mischung darauf ausgekocht und erkalten gelassen. Der krystallinisch ausgeschiedene Azokörper wird dann filtrirt, gepresst und noch feucht weiter verarbeitet.

Zur Abtrennung der Acetylgruppe werden je 40 kg der in dem Pressteig enthaltenen trocknen Verbindung mit 60 kg Natronlauge (40° B.) und 500 kg Wasser mehrere Stunden unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht, bis eine Probe nach dem Diazotiren und Uebersättigen mit Soda eine rein blaue Färbung annimmt.

II. Darstellung der blauen Disazoverbindung aus p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure (Combination a).

Die p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure wird nach dem Erkalten ihrer wie vorstehend erhaltenen alkalischen Lösung und Verdünnen durch 120 kg Salzsäure (20° B.) gefällt und mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt; zur vollständigen Bildung der Diazoverbindung wird die Mischung 24 Stunden bei 0° gerührt. Hierauf wird die Diazoverbindung in eine Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure und 60 kg calcinirter Soda in 1000 kg Wasser eingetragen. Aus der entstehenden violetten Lösung wird der Farbstoff nach 24 Stunden mit Kochsalz gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

III. Darstellung der p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure aus dem Amidodiazobenzol.

18 Gewichtstheile salzsaures Paraphenylendiamin werden in 600 Gewichtstheilen Wasser gelöst; zur Lösung giebt man 50 Gewichtstheile krystallisirtes Natriumacetat, 100 Gewichtstheile Eisessig und 100 Gewichtstheile Eis. Man diazotirt mit einer Lösung von 7 Gewichtstheilen Natriumnitrit (in der dreifachen Menge Wasser gelöst). Die Mischung nimmt vorübergehend eine grünliche Färbung an.

Man prüft von Zeit zu Zeit eine Probe durch Zusatz von Bichromat auf Paraphenylendiamin, welches sich durch eine Grünfärbung zu erkennen giebt.

Nach etwa einer halben Stunde ist Paraphenylendiamin nicht mehr auf diese Weise nachweisbar. Die gelbliche Lösung des Diazokörpers bringt man hierauf zu einer Lösung von 25 Gewichtstheilen α-Naphtol-α-monosulfosäure und 120 Theilen calcinirter Soda in 2500 Gewichtstheilen Wasser.

Nach 24 Stunden wird der Amidoazofarbstoff durch Kochsalz gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure, darin bestehend, dass man Diazoacetanilid (die Diazoverbindung des Monoacetylparaphenylendiamins) mit α-Naphtol-α monosulfosäure combinirt und darauf die Acetylgruppe durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren abspaltet.

2. Verfahren zur Darstellung der unter 1. genannten Amidoazoverbindung durch Combination des p-Amidodiazobenzols (Griess, Ber. XVII, S. 607) mit α-Naphtol-α-monosulfosäure.
3. Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die unter 1. genannte p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure diazotirt und mit α-Naphtol-α-monosulfosäure bezw. mit β-Naphtol-α-disulfosäure combinirt.
4. Verfahren zur Darstellung des nach dem Verfahren 3. erhältlichen blauen Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man den Amidoazofarbstoff aus p-Amidodiazobenzol und β-Naphtol-α-disulfosäure (Ber. XVII, S. 608) diazotirt und mit α-Naphtol-α-monosulfosäure combinirt.

No. 42814. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von violetten Tetrazofarbstoffen, die sich vom Paraphenylendiamin ableiten.

Zusatz zu No. 42011 vom 22. Februar 1887.

Vom 19. April 1887 ab.
Ausgelegt d. 26. Mai 1887. — Ertheilt d. 1. Februar 1888.

Nach dem Verfahren des Patentes No. 42011 lassen sich auch violette Tetrazofarbstoffe darstellen, welche sich vom Paraphenylendiamin einerseits und der α-Naphtol-α-monosulfosäure andererseits ableiten und Baumwolle ohne Beizmittel färben. Man erhält diese Farbstoffe, wenn man in der daselbst beschriebenen Combination des Tetrazophenyls mit 2 Molecülen der genannten Naphtolsulfosäure (Combination a) eines dieser Molecüle durch α-Naphtol oder durch α-Naphtylamin ersetzt.

I. Darstellung des violetten Tetrazofarbstoffes aus α-Naphtol-α-monosulfosäure und α-Naphtylamin.

15 kg Acetparaphenylendiamin werden in einer Mischung von 45 kg Salzsäure von 32 % HCl, 200 kg Wasser und 200 kg Eis gelöst oder fein vertheilt und dann mit 7 kg Natriumnitrit (gelöst in der dreifachen Menge Wasser) diazotirt. Nachdem die Diazoverbindung vollständig in Lösung gegangen ist, setzt man dieselbe zu einer Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure, 30 kg calcinirter Soda und 200 kg Wasser.

Nach 24 Stunden fällt man mit Salz, erhitzt auf 70°, um den ausgeschiedenen Farbstoff in eine dichtere Form zu bringen, lässt dann erkalten, filtrirt und presst.

Von dem Pressrückstand wird eine Menge, welche 40 kg trockenen Farbstoffes entspricht, mit 60 kg Natronlauge von 40° B. und 500 kg Wasser unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis eine Probe, in bekannter Weise diazotirt, beim Uebersättigen mit verdünnter Sodalösung eine rein blaue Färbung annimmt. Die Lösung des so entstandenen Amidoazofarbstoffes wird nach dem Erkalten auf 4000 kg mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von 1000 kg Eis mit 120 kg Salzsäure von 32 % HCl ausgefällt.

Zur Umwandlung des in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedenen Farbstoffes (Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure) werden sodann 7 kg Natriumnitrit, in der dreifachen Menge Wasser gelöst, hinzugesetzt. Man rührt während 24 Stunden bei 0°, oder so lange, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Soda die vorerwähnte blaue Farbe zeigt.

Die Diazoverbindung wird darauf in eine 25—30° warme Lösung von 15 kg α-Naphtylamin, 15 kg Salzsäure von 32 % HCl und 1000 kg Wasser eingetragen. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt, dann zum Kochen

erhitzt, filtrirt und der Farbstoff wiederholt heiss ausgewaschen; schliesslich wird derselbe unter Zusatz von Soda kochend gelöst und die filtrirte Lösung ausgesalzen.

Der Farbstoff befestigt sich auf ungebeizter Baumwolle mit schwärzlich violetter Farbe; die Färbungen sind seifenbeständig, sie werden durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolett.

II. Darstellung des violetten Tetrazofarbstoffes aus α-Naphtol-α-monosulfosäure und α-Naphtol.

Die wie unter I. dargestellte Diazoverbindung der Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure wird in eine Lösung von 15 kg α-Naphtol, 30 kg calcinirter Soda in 3000 kg Wasser eingetragen; zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt und der Farbstoff wie üblich ausgesalzen.

Der Farbstoff geht auf ungebeizte Baumwolle mit violetter Farbe, von rötherer Nüance als der unter I. beschriebene; die Färbungen sind seifenbeständig; sie werden durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von violetten Tetrazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die von 1 Molecül Paraphenylendiamin einerseits und von 1 Molecül α-Naphtol-α-monosulfosäure andererseits sich ableitende Paraamidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure diazotirt und mit 1 Molecül α-Naphtylamin oder mit 1 Molecül α-Naphtol combinirt.

No. 46438. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus Carbazol.

Vom 23. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 1. October 1888. — Ertheilt d. 16. Januar 1889.

Das als Abfallproduct der Anthracenreinigung in erheblichen Mengen erhältliche und bisher unverwerthet gebliebene Carbazol lässt sich durch eine Ueberführung in ein bisher unbekanntes Diamidoderivat, Darstellung der entsprechenden Tetrazoverbindung und Combination der letzteren mit zwei Molecülen der gleichen oder verschiedenartiger Phenole, Amine oder deren Sulfo- bezw. Carbonsäuren zum Ausgangsmaterial einer neuen Reihe von Tetrazofarbstoffen machen, die sich zum Theil auch zum Färben von ungebeizter Baumwolle eignen.

In Nachstehendem wird zunächst die Darstellung des Carbazolgelbs beschrieben, eines Farbstoffes, welcher durch Paarung der erwähnten Tetrazoverbindung mit 2 Molecülen Salicylsäure entsteht.

I. Darstellung des Diamidocarbazols.

Man erhält diese neue Verbindung durch Reduction des entsprechenden Dinitrocarbazols. Dieser Nitrokörper findet sich bisher nicht in der Litteratur beschrieben. Von den Nitrirungsproducten des Carbazols ist nur das Tetranitrocarbazol bekannt, bezüglich der Mono- und Dinitroderivate liegt die Angabe vor, dass sich solche unter geeigneten Nitrirungsbedingungen bilden, aber nicht genügend untersucht worden seien (Ann. d. Chem., 202, S. 26).

Das für die folgenden Zwecke geeignete Dinitrocarbazol lässt sich nun in der Weise erhalten, dass man in eine auf 80° C. erhitzte Mischung von 1 Gewichtstheil Carbazol mit 5 Gewichtstheilen Eisessig langsam und unter Umrühren 1,3 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht einträgt und dann noch eine halbe Stunde auf 100° C. erhitzt. Das nach dem Erkalten als gelbes krystallinisches Pulver ausgeschiedene Dinitrocarbazol wird filtrirt und gut ausgewaschen.

Die Reduction des so erhaltenen Dinitrocarbazols lässt sich durch mehrstündiges Digeriren desselben mit Zinnchlorür oder

Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade ausführen, zweckmässiger indessen verfährt man folgendermassen:

6,5 kg Dinitrocarbazol werden mit 30,0 kg Wasser zu einem Teige angerührt und kalt mit 10,0 kg Zinkstaub vermischt. Dann werden in die zuvor auf 50° C. erwärmte Mischung 25 kg Natronlauge (40° B.) eingetragen.

Nach fernerem 8 stündigem Erhitzen auf 90° C. wird das Reductionsproduct mit 100 l Wasser vermischt und filtrirt. Die abfiltrirte rohe Base, die noch unangegriffenen Zinkstaub enthält, wird in 50 l Salzsäure (20° B.) eingetragen, wobei sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinkdoppelsalz, vermischt mit salzsaurem Salz des Diamidocarbazols, ausscheidet. Der abgepresste Niederschlag wird in 150 kg Wasser gelöst, nöthigenfalls die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit 10 kg Glaubersalz versetzt, wodurch das schwer lösliche Diamidocarbazolsulfat in feinen Nadeln ausgefällt wird.

Die freie Base ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Form silberglänzender Blättchen, die bei 250° C. noch nicht schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, feinen, farblosen Nadeln, welche in einem Ueberschuss von Salzsäure schwer löslich sind.

Das schwefelsaure Salz ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, säurehaltiges Wasser nimmt es dagegen mit Leichtigkeit auf.

II. Darstellung des Carbazolgelbs.

5 kg schwefelsaures Diamidocarbazol werden mit 6 kg Salzsäure (20° B.), 100 kg Wasser und 100 kg Eis fein vertheilt und mit 5 kg Natriumnitrit, gelöst in der dreifachen Menge Wasser, diazotirt. Die entstandene Lösung der Tetrazoverbindung wird sodann in eine Lösung von 4,750 kg Salicylsäure in 200 kg Wasser und 15 kg Natronlauge (40° B.) eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort tiefroth und nach ungefähr 24 Stunden ist sie gelbbraun geworden. Nun wird aufgekocht und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Derselbe bildet einen braunen krystallinischen Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird.

Das so erhaltene Carbazolgelb ist in Wasser leicht löslich und färbt ungebeizte Baumwolle im neutralen oder alkalischen Bade in satten, goldgelben, lichtbeständigen Tönen. Auf animalischer Faser wird, sowohl im neutralen, als auch im sauren Bade ein lebhaftes und walkechtes Gelb erzeugt.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol, bestehend in der Reduction von Dinitrocarbazol mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure, vorzugsweise aber mit Zinkstaub und Natron bezw. Kalihydrat.
2. Verfahren zur Darstellung von Carbazolgelb, bestehend in der Combination von 1 Molecül der Tetrazoverbindung des im Patentanspruch 1. genannten Diamidocarbazols mit 2 Molecülen Salicylsäure.

Fr. P. 193212. E. P. 1888 No. 14478, 14479. A. P. 401634. R. Bohn A. to Badische Anilin- und Sodafabrik. Im Handel: Carbazolgelb, substantiver Baumwollfarbstoff, der auch zur Herstellung walkechter Färbungen auf gechromter Wolle empfohlen wird.

Das als Ausgangsproduct dienende Diamidocarbazol scheint merkwürdiger Weise kein Benzidinderivat zu sein, somit nicht die beiden Amidogruppen zu den Verbindungskohlenstoffatomen in der Parastellung zu enthalten. Wenigstens bildet sich nach den Untersuchungen von Täuber, Ber. XXIII, S. 797, aus einem aus Dinitrobenzidin erhaltenen Diamidobenzidin durch Ammoniakabspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure ein von der obigen Verbindung verschiedenes Diamidocarbazol, von welchem sich ebenfalls direct ziehende Disazofarbstoffe ableiten lassen.

PATENTANMELDUNG F. 3884. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zum Färben und Drucken von Baumwollgelb und Carbazolgelb.*)

Ausgelegt d. 4. März 1889. *Zurückgezogen.*

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken und Färben mit gelben, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man diese gelben Farbstoffe, worunter folgende Combinationen zu verstehen sind:

Tetrazocarbazol und Salicylsäure (Carbazolgelb) und der Farbstoff, welcher sich durch Einwirkung von Phosgen auf Amidobenzolazosalicylsäure (Baumwollgelb) bildet, in neutraler Verdickung unter Zusatz eines Chromsalzes druckt oder gefärbte und bedruckte Baumwolle durch eine Lösung von Chromsalzen (essigsaures Chrom) zieht, oder mit Chrom vorgebeizte Baumwolle färbt.

Fr. P. 190281.

No. 43524. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Orthodiamidodiphensäure.)**

Vom 28. October 1886 ab.

Die o-Diamidodiphensäure wird durch folgende Vereinfachung der von P. Griess (Ber. 1874, S. 1609 ff.) beschriebenen Methode dargestellt. Ungefähr gleiche Gewichtstheile o-Nitrobenzoësäure, Natronlauge von 40° B. und Wasser werden auf 100° C. erhitzt. Dann wird eine der angewendeten Nitrobenzoësäure ungefähr gleiche Gewichtsmenge Zinkstaub nach und nach zugesetzt und mit dem Erhitzen fortgefahren, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung giebt. Die reducirte Masse wird darauf in überschüssige Salzsäure eingetragen und aufgekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die o-Diamidodiphensäure in Form ihrer salzsauren Verbindung nahezu vollständig ab. Man filtrirt und reinigt vollends durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure.

Die Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure lässt durch ihre Einwirkung auf je 2 Molecüle der zur Darstellung von Azofarbstoffen gebräuchlichen Phenole, Amine und deren Sulfosäuren eine Reihe von Farbstoffen entstehen, welche sämmtlich durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, vegetabilische Faser im schwach alkalischen Bade ohne Mitwirkung von Beizen zu färben.

Von den entsprechenden Derivaten der m-Diamidodiphensäure unterscheiden sie sich durch die grössere Intensität ihrer Färbungen und durch die im Nachstehenden näher bezeichneten auffallenden Nüanceverschiedenheiten.

Folgende Farbstoffcombinationen haben praktisch verwerthbare Resultate ergeben:

1. α-Naphtylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff, färbt vegetabilische Fasern im alkalischen Bade roth; beim Waschen wird die Färbung violett und nach dem Trocknen in säurefreier Atmosphäre blau. Säuren bewirken keine weitere wesentliche Veränderung. In Folge seiner ausserordentlichen Affinität zur Baumwollfaser lassen sich mit diesem Farbstoff äusserst satte dunkelblaue Färbungen erzielen. Der entsprechende Farbstoff aus der m-Diamidodiphensäure färbt unter denselben Bedingungen eine braune Nüance.

2. β-Naphtylamin. In Alkalien löslicher

*) Vergl. Mon. scient. 1889 S. 710. **) Vergl. B. I. S. 509.

Farbstoff, färbt vegetabilische Fasern bläulichroth, die Färbung verändert sich nur wenig beim Waschen und Trocknen. Der entsprechende Farbstoff der Metasäure färbt ein wenig intensives Gelbroth.

3. Monosulfosäuren des β-Naphtylamins. Durch Anwendung der in Alkohol löslichen Fraction des nach dem Verfahren des Patentes No. 20760 dargestellten β-naphtylaminsulfosauren Natrons erhält man einen die Baumwollfaser rothfärbenden Farbstoff. Die der Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure entsprechende β-Naphtylaminsulfosäure liefert einen Farbstoff von bläulicherer Nüance. Aus der m-Säure entstehen in gleicher Weise nur orangegelbe Farbstoffe.

4. α-Naphtol-α-monosulfosäure färbt vegetabilische Faser im alkalischen Bade intensiv blauviolett. Der entsprechende Farbstoff aus der m-Säure färbt ein mageres carmoisinroth.

5. β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer). Violetter Farbstoff. Der Farbstoff der m-Säure färbt ein wenig intensives Roth.

Bezüglich der Darstellung der vorstehend genannten Farbstoffe ist im Allgemeinen zu bemerken, dass die Einwirkung der Tetrazodiphensäure eine auffallend langsame ist und in einigen Fällen sich erst im Laufe einer Woche beendigt.

Beispiel: 27,4 kg o-Diamidodiphensäure werden in 2000 l Wasser und 8 kg Natronhydrat gelöst. Nach Zusatz von 20 kg Salzsäure (20° B.) wird mit 13,7 kg Natriumnitrit (gelöst in der doppelten Menge Wasser) versetzt und 3 Stunden gerührt.

Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird in 50 kg β-Naphtylaminsulfosäure (entsprechend der Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure), gelöst in 500 kg Wasser und 80 kg calcinirter Soda, eingetragen. Es entsteht sogleich eine rothe Lösung, welche so lange gerührt wird, bis eine Probe beim Aufwärmen keine Farbenveränderung und keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt, was, wie oben bemerkt, erst nach Ablauf von mehreren Tagen der Fall ist. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und, wie üblich, aufgearbeitet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure mit 2 Molecülen α- oder β-Naphtylamin, der ein alkohollösliches Natronsalz liefernden Fraction der nach dem Verfahren des Patentes No. 20760 dargestellten β-Naphtylaminmonosulfosäure, der der Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure entsprechenden β-Naphtylaminsulfosäure, der α-Naphtol-α-monosulfosäure und der Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

No. 46737. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen.

Vom 31. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 18. October 1888. — Ertheilt d. 6. Februar 1889.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung von Disazofarbstoffen, d. h. von Farbstoffen, welche zweimal die Azogruppe — N=N — enthalten, und unterscheidet sich von den zu gleichem Zwecke dienlichen und bisher bekannten Verfahren dadurch, dass weder die Amidogruppe einer Amidoazoverbindung, noch die beiden Amidogruppen eines Diamins in entsprechende Azogruppen übergeführt werden, noch dass eine Diazoverbindung in das Molecül eines Azokörpers eingreift. Es werden vielmehr je 2 Molecüle einer Amidoazoverbindung durch die Einfügung eines verkettenden Gliedes in ihre Amidogruppen vereinigt.

Derartige geeignete Bindeglieder sind z. B. Phosgen, Thiophosgen, Schwefelkohlenstoff, Aldehyde, Aethylendibromid, Aether zweibasiger Säuren, wie Oxaläther u. s. w.

Praktische Resultate wurden zunächst

durch die paarweise Combination gewisser, im Nachstehenden näher bezeichneten p-Amidoazoverbindungen mittelst Phosgens, Thiophosgens und Schwefelkohlenstoffes erzielt. Die so entstehenden Disazoverbindungen, welche man auch als Azoderivate des symmetrischen Diphenylharnstoffes bezw. Thioharnstoffes auffassen kann, sind substantive, Baumwolle ohne Beizen färbende gelbe Farbstoffe.

Diese p-Amidoazoverbindungen sind:

I. p-Amidobenzolazosalicylsäure (Meldola, Ber. XVIII, R. 627);

II. p-Amidoazobenzolazocresotinsäure.

Für die technische Darstellung beider Amidoazoverbindungen gelten im Allgemeinen die in der Patentschrift No. 42011 für die Darstellung der analogen p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure gegebenen Regeln.

Auch in diesen Fällen geht man zweckmässig nicht von den p-Nitrodiazobenzolcombinationen nach Meldola, sondern vom Diazoacetanilid (Nietzki) oder dem Amidodiazobenzol (Griess) aus, und verfährt z. B. wie folgt:

I. Darstellung von gelben Disazofarbstoffen mittelst Phosgens.

10 kg fein gepulvertes Acetyl-p-phenylendiamin werden auf die in der Patentschrift No. 42011 angegebene Weise diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung wird dann in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure, 30 kg calcinirter Soda, 200 l Wasser und 100 kg Eis eingetragen. Der nach 24 stündigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene Azokörper wird filtrirt und gut abgepresst. Zur Abspaltung seiner Acetylgruppe wird das so erhaltene Product ohne weiteres vorheriges Trocknen in 200 kg Schwefelsäure (66° B.) eingetragen und die Mischung im Wasserbade erhitzt. Nach ca. 4 Stunden ist die Verseifung beendet. Man lässt dann die schwefelsaure Lösung langsam in kaltes Wasser einfliessen und sammelt die als braunen, fein krystallinischen Schlamm ausgeschiedene Amidoazoverbindung auf einem Filter. Um diesen Körper in einen Disazofarbstoff überzuführen, wird er in einem ausgebleiten grossen Rührkessel mit 500 l Wasser und 300 kg Eis fein aufgeschlämmt und durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung oder Natronlauge in das Natronsalz übergeführt.

In diese Mischung wird unter Rühren so lange Phosgen eingeleitet, bis saure Reaction eintritt. Die als brauner Schlamm ausgeschiedene Farbstoffsäure wird filtrirt, gepresst, dann mit der zur Bildung ihres Natronsalzes nöthigen Menge calcinirter Soda innig gemischt und auf dem Wasserbade getrocknet. Man erhält so ein braungelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade schön gelb färbt.

Einen Farbstoff mit sehr ähnlichen Eigenschaften erhält man durch Anwendung von Cresotinsäure statt der Salicylsäure.

II. Darstellung von gelben Disazofarbstoffen mittelst Thiophosgens bezw. Schwefelkohlenstoffes.

Der wie vorstehend erhaltene Amidoazokörper aus 10 kg Salicylsäure wird in einem emaillirten Rührkessel in 500 l Wasser vertheilt und in das Gemenge, nach der Neutralisation mit Soda, bei gewöhnlicher Temperatur 12 kg Thiophosgen langsam und unter starkem Rühren einfliessen gelassen. Nach 12stündigem Rühren ist die Reaction beendigt und die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird, wie oben beschrieben, in ihr Natronsalz übergeführt.

Ein anderer Weg zur Darstellung dieses Farbstoffes beruht auf der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Amidoazokörper.

1 kg desselben wird z. B. mit 2 kg Schwefelkohlenstoff, 5 kg Alkohol und 1 kg Kalihydrat 3—4 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht; dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, daraus mit Salzsäure die Farbstoffsäure ausgefällt und letztere wieder in ihr Natronsalz übergeführt.

Die färbenden Eigenschaften dieses Thioharnstoffderivats sind denen des nicht geschwefelten Gelb sehr ähnlich.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Beizen gelb färbenden Disazofarbstoffen (Azoderivaten des symmetrischen Diphenylharnstoffes) durch paarweise Combination von je 2 Molecülen p-Amidobenzolazosalicylsäure

bezw. Amidobenzolazocresotinsäure mittelst Phosgens.

2. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Beizen gelb färbenden Disazofarbstoffen (Azoderivaten des symmetrischen Diphenylthioharnstoffes) durch paarweise Combination von je 2 Molecülen der im Patentanspruch 1. genannten Amidoazoverbindungen mittelst Thiophosgens bezw. Schwefelkohlenstoffes.

A. P. 430533, 430534

$CO(NHC_6H_4N_2C_{10}H_5NH_2SO_3H)_2$,

430535

$CO(NHC_6H_4N_2C_6H_3OHCOOH)_2$

(C. L. Müller A. to Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 1888 No. 15258. Im Handel: „Baumwollgelb G" und „Salmroth". Einwirkungsproducte von Phosgen auf Amidobenzolazosalicylsäure resp. Amidobenzolazonaphthionsäure, zwei substantive Baumwollazofarbstoffe von untergeordneter technischer Bedeutung.

No. 50852. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen.

Zusatz zu No. 46737 vom 31. August 1888.

Vom 20. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 23. September 1889. — Ertheilt d. 15. Januar 1890.

5 Theile Acetyl-p-phenylendiamin werden wie im Hauptpatent angegeben, auf die in der Patentschrift No. 42011 beschriebene Weise diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung wird in eine Lösung von 10,3 Theilen naphthionsaurem Natron und 12 Theilen calcinirter Soda in 120 l Wasser und 30 kg Eis eingetragen. Der nach 12stündigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene Azokörper wird filtrirt und abgepresst.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe trägt man das Product in eine Mischung von 20 kg Natronlauge (40° B.) und 50 l Wasser und kocht das Ganze ca. 7 Stunden unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers.

Der Farbstoff (p - Amidobenzolazonaphthionsäure), welcher beim Erkalten auskrystallisirt, wird filtrirt, abgepresst, dann in 150 l Wasser unter Zusatz von 200 kg Eis vertheilt und auf die im Hauptpatent beschriebene Weise mit Phosgen behandelt, bis saure Reaction eintritt. Das sich vollständig abscheidende Product wird nach dem Filtriren und Abpressen mit der zur Salzbildung nöthigen Menge calcinirter Soda gemischt und auf dem Wasserbad getrocknet. Man erhält so ein braunes bronceglänzendes Pulver, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade fleischfarben bis orangebraun färbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle orangebraun färbenden Disazofarbstoffes, darin bestehend, dass in dem Verfahren des Hauptpatentes, Patentanspruch 1., die darin genannten Amidoazoverbindungen durch die p-Amidobenzolazonaphthionsäure ersetzt, und 2 Molecüle der letzteren mittelst 1 Molecül Phosgen zu einem Azoderivat des symmetrischen Diphenylharnstoffes combinirt werden.

E. P. 1889 No. 14222. A. P. 430534. Vergl. das vorhergehende D. R. P.

No. 47902. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodiphenylharnstoff.

Vom 13. Januar 1889 ab.

Ausgelegt d. 14. Februar 1889. — Ertheilt d. 29. Mai 1889.

Die nach dem Verfahren des Patentes No. 46737 durch Einwirkung von Phosgen auf Amidoazoverbindungen darstellbaren Disazofarbstoffe können auch erhalten werden durch Combination der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylharnstoffes (Ber. X, S. 1297) mit den entsprechenden Phenolkörpern.

Z. B. lässt sich der durch Einwirkung von Phosgen auf Amidobenzolazosalicylsäure erhaltene gelbe Baumwollfarbstoff aus dem Diamidodiphenylharnstoff in nachstehender Weise darstellen:

Zu einer Mischung von 10 kg Diamidodiphenylharnstoff, 30 kg Salzsäure (20° B.), 100 kg Wasser und 200 kg Eis werden 7 kg Nitrit, in 30 kg Wasser gelöst, zugesetzt. Die Tetrazoverbindung scheidet sich zum Theil aus. Nach 5 stündigem Rühren lässt man das Gemenge in eine Lösung von 13 kg Salicylsäure in 100 kg Wasser und 25 kg Natronlauge (40° B.) unter Zusatz von 100 kg Eis einfliessen. Die Farbstoffbildung ist erst nach 3 tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollendet. Nach dieser Zeit wird der ausgeschiedene Farbstoff auf ein Filter gebracht, abgepresst und nochmals aus 200 l 10 proc. Sodalösung umkrystallisirt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben, Baumwolle ohne Beize färbenden Diazofarbstoffes, bestehend in der Combination der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylharnstoffes (1 Molecül) mit Salicylsäure (2 Molecülen).

No. 52596. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim.

Vom 13. December 1889 ab.

Ausgelegt d. 17. Februar 1890. — Ertheilt d. 28. Mai 1890.

Die seither bekannten Diamine, welche sich von Ketonen ableiten, haben sich zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen als unbrauchbar erwiesen (vergl. z. B. Erdmann, Chem. Industrie 1887, S. 429, bezüglich der Farbstoffe aus Diamidobenzophenon, Patent No. 39958).

Hingegen kann man aus dem Diamidodiphenylenketoxim durch Combination mit einer Reihe von Phenolen, Aminen oder deren Sulfo- und Carbonsäuren werthvolle Disazofarbstoffe erhalten, welche hervorragende Affinität zur Pflanzenfaser zeigen.

Diejenigen Combinationen des Diamidodiphenylenketoxims, welche sich bis jetzt als besonders werthvoll erwiesen haben, sind nach der üblichen Schreibweise (Erdmann, Chem. Industrie 1887, S. 429) die folgenden:

a) Symmetrische Disazofarbstoffe:

1. Ketoxim<Naphthionsäure / Naphthionsäure> blaustichig-amaranth,
2. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) / β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner)> gelbstichig-amaranth,
3. Ketoxim<β-Naphtylamin-δ-sulfosäure / β-Naphtylamin-δ-sulfosäure> amaranth,
4. Ketoxim<Salicylsäure / Salicylsäure> orangegelb;

b) Unsymmetrische Farbstoffe:

5. Ketoxim<Naphthionsäure / β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) } amaranth,

6. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) / Resorcin } rothbraun,

7. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-sulfosäure / m-Phenylendiamin } rothbraun,

8. Ketoxim<α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) / Naphthionsäure } braunviolett,

9. Ketoxim<α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) / m-Phenylendiamin } violettbraun.

Das Diamidodiphenylenketoxim, welches im Folgenden kurzweg als „Ketoxim" bezeichnet werden soll, stellt man aus Diamidodiphenylenketon (Liebig's Annalen 203, S. 103) durch Einwirkung von Hydroxylamin, zweckmässig in der Wärme und bei Gegenwart von Alkali dar. Es wird als ein in Wasser sehr wenig lösliches orangefarbenes bis gelbbraunes Pulver erhalten, welches sich in Alkohol mit bräunlichgelber, in Aether mit gelber Farbe löst. In verdünnten Mineralsäuren, auch in starker Essigsäure, ist es leicht löslich; desgleichen löst es sich in fixem Alkali leicht mit gelbbrauner Farbe auf. Die sehr verdünnte Lösung des Ketoxims wird von Spuren Eisenchlorid oder Bichromat vorübergehend grün, dann tiefblau gefärbt, später blauschwärzlich gefällt.

Zur Darstellung des Ketoxims verfährt man z. B. folgendermassen: 10,5 kg Diamidodiphenylenketon werden in 17,5 kg Salzsäure (spec. Gewicht 1,108) und 800 l heissem Wasser gelöst, und diese Lösung wird gemischt mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 5 kg salzsaurem Hydroxylamin. Man erhitzt auf 60—70° und fügt dann allmählich 23 l Natronlauge (40° B.) hinzu. Es entsteht hierbei zunächst ein Niederschlag der Ketonbase, der aber alsbald sich wieder zu lösen beginnt. Man steigert dann die Temperatur der Flüssigkeit bis zum Siedepunkt und erhält letztere in schwachem Sieden, bis die Base ganz oder bis auf einen geringen Rückstand in Lösung gegangen ist. Auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure fällt dann aus der gelbbraunen, nöthigenfalls vorher filtrirten Lösung das gebildete Ketoxim aus (ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da er die Base wieder lösen würde). Die ausgefällte Base wird gewaschen und zweckmässig in Teigform verwendet.

Die Darstellung der Farbstoffe sei an folgenden Beispielen erläutert:

1. Farbstoff mit 2 Molecülen Naphthionsäure.

22,5 kg Diamidodiphenylenketoxim werden unter Zusatz von 48 kg Salzsäure (spec. Gewicht 1,175) in 800 l Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Rühren allmählich mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 14 kg Natriumnitrit versetzt. Die so entstandene Lösung lässt man nach kurzem Stehen einlaufen in eine Lösung von 65 kg naphthionsaurem Natron und 40 kg krystallisirtem Natriumacetat in 8000 l Wasser. Nach 36 stündigem Rühren wird mit Soda versetzt, aufgekocht, ausgesalzen und erforderlichenfalls durch Umlösen gereinigt.

In entsprechender Weise erhält man die Farbstoffe mit 2 Molecülen β-Naphtylamin-β- oder -α-sulfosäure.

2. Farbstoff mit 2 Molecülen Salicylsäure.

22,5 kg Ketoxim werden nach Beispiel 1. diazotirt. Die erhaltene Lösung lässt man einfliessen in eine Lösung von 30 kg Salicylsäure und 100 kg Natronlauge (40° B.) in 2000 l Wasser. Nach 18 stündigem Stehen wird das überschüssige Alkali mit Essigsäure abgestumpft, aufgekocht, nach dem Erkalten filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet.

3. Farbstoff mit 1 Molecül α-Naphtol-α-monosulfosäure (Neville-Winther) und 1 Molecül m-Phenylendiamin.

Man lässt die wie oben aus 22,5 kg Ketoxim bereitete Lösung der Disazoverbindung einfliessen in eine Lösung von 25,5 kg α-naphtol-α-sulfosaurem Natron und 40 kg krystallisirtem Natriumacetat in 2000 l

Wasser. Nach 3stündigem Rühren setzt man das Reactionsproduct zu einer Lösung von 22 kg salzsaurem m-Phenylendiamin und 30 kg Natriumacetat in 500 l Wasser, rührt weitere 18 Stunden, fügt dann Soda zu, kocht auf, lässt erkalten, filtrirt, presst und trocknet.

In ähnlicher Weise verfährt man zur Darstellung der vorgenannten gemischten Farbstoffe 5, 7 und 8; bei Anwendung von Resorcin (6.) wird die zweitmalige Combination bei Gegenwart von Alkali vorgenommen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der nachfolgenden, symmetrischen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

1. Ketoxim<Naphthionsäure / Naphthionsäure,
2. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) / β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner),
3. Ketoxim<β-Naphtylamin-δ-sulfosäure / β-Naphtylamin-δ-sulfosäure,
4. Ketoxim<Salicylsäure / Salicylsäure,

darin bestehend, dass man 1 Molecül der Disazoverbindung des Diamidodiphenylenketoxims mit je 2 Molecülen Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure oder Salicylsäure combinirt.

2. Verfahren zur Darstellung der nachfolgenden unsymmetrischen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

5. Ketoxim<Naphthionsäure / β-Naphtylamin-β-sulfosäure,
6. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-sulfosäure / Resorcin,
7. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-sulfosäure / m-Phenylendiamin,
8. Ketoxim<α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) / Naphthionsäure,
9. Ketoxim<α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) / m-Phenylendiamin.

darin bestehend, dass man die Disazoverbindung des Diamidodiphenylenketoxims zunächst mit je 1 Molecül Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) vereinigt und die so entstandenen Producte dann auf ein zweites Molecül von Naphthionsäure oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure, Resorcin oder m-Phenylendiamin einwirken lässt.

Fr. P. 202804.

No. 55506. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Salzen der p-Diamidodiphenoxylessigsäure.

Vom 12. Juli 1890 ab.

Ausgelegt d. 22. September 1890. — Ertheilt d. 9. Januar 1891.

Die von Fritsche (J. f. pr. Ch. N. F., Bd. 20, S. 283) und von Thate (das. Bd. 20, S. 145 ff.) näher beschriebene o-Nitrophenoxylessigsäure $C_6H_4(NO_2)-O-CH_2-COOH$ hat seither

nicht in ein Diphenylderivat umgewandelt werden können. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, liefert sie nach Thate (l. c. S. 182) das Anhydrid einer gechlorten Amidophenoxylessigsäure. Andererseits ist sie durch Behandlung mit Natriumamalgam zwar in die zugehörige Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung übergeführt worden, indess wird nach Thale letztere als leicht zersetzlich beschriebene Verbindung durch freie Mineralsäure wieder in Azoxyphenoxylessigsäure zurückverwandelt.

Im Gegensatz zu diesen Angaben ist es gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die Hydrazo-o-phenoxylessigsäure, wie auch die entsprechende Azo- und Azoxyverbindung in Diphenylderivate übergeführt werden können.

Das durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Hydrazo-o-phenoxylessigsäure, sowie durch Behandlung der Azo- bezw. Azoxy-o-phenoxylessigsäure mit sauren Reductionsmitteln entstehende Reactionsproduct ist zunächst keine dem Diamidodiphenyl entsprechende Base, sondern eine indifferente, weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel:

$$C_{16}H_{12}N_2O_4$$

entspricht.

Dieselbe löst sich in Alkali anfänglich unverändert auf; wird indessen die Einwirkung des letzteren genügend lange fortgesetzt, so tritt Hydratisirung ein unter Bildung des Alkalisalzes einer Säure, welche leicht diazotirbar ist und demnach die p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäure von der wahrscheinlichen Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(NH_2)(O-CH_2-CO_2H) \\ | \\ C_6H_3(NH_2)(O-CH_2-CO_2H) \end{array}$$

repräsentirt.

Durch Ueberführung dieser in ihrer Constitution an die o-Diamidodiphensäure erinnernde Säure in ihre Diazoverbindung und Einwirkung der letzteren auf Amine u. s. w. entstehen Farbstoffe, welche sich gegenüber den bekannten durch neue werthvolle Eigenschaften auszeichnen.

Die Darstellung der Diamidodiphenoxylessigsäure ist aus dem folgenden Beispiel ersichtlich:

1. Darstellung des Anhydrids.

a) aus Hydrazophenoxylessigsäure.

2 kg o-Nitrophenoxylessigsäure werden in 10 l Wasser unter Zusatz von 3 l Natronlauge (40° B.) gelöst. In die kochende Lösung werden nach und nach abwechselnd Zinkstaub und weitere Natronlauge eingetragen, bis dieselbe gerade farblos geworden ist. Hierzu sind etwa 3,2 kg Zinkstaub und 4,5 kg Natronlauge (40° B.) erforderlich. Der Zutritt von Luft ist hierbei wie bei der folgenden Operation möglichst auszuschliessen.

Man trägt die Mischung alsdann nach vollendeter Entfärbung sofort unter Umrühren in überschüssige starke Salzsäure ein und setzt das Erwärmen fort, bis der noch vorhandene Zinkstaub in Lösung gegangen ist. Die Reactionsflüssigkeit enthält nunmehr eine reichliche Ausscheidung des weissen Anhydrids. Man lässt alsdann erkalten, filtrirt und wäscht mit Wasser völlig aus. Das erhaltene Product kann gleich in Pastenform weiter verarbeitet werden.

In trockener Form bildet es ein weisses, schweres, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen auf 300° noch nicht geschmolzen ist. Dasselbe ist in den üblichen neutralen Lösungsmitteln fast völlig unlöslich, desgleichen in verdünnten Mineralsäuren und in Eisessig. Durch salpetrige Säure kann es nicht in eine Diazo- bezw. Disazoverbindung übergeführt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf und wird aus der Lösung durch Wasserzusatz wieder gefällt. In heisser, starker Natronlauge ist es gleichfalls leicht löslich und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten wieder aus, falls das Erwärmen nur kurze Zeit angedauert hat. Bei längerem Erhitzen mit Natronlauge etc. tritt indess Umwandlung in die Diamidodiphenoxylessigsäure ein.

b) aus Azophenoxylessigsäure.

2 kg Azophenoxylessigsäure bezw. eine entsprechende Menge der Azoxyverbindung werden unter gutem Umrühren portionsweise in eine heisse Lösung von 3 kg krystallisirtem Zinnchlorür in 9 kg concentrirter Salzsäure (1,19 kg spec. Gewicht) eingetragen und die Mischung mehrere Stunden bezw.

so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die rothe Farbe des suspendirten Niederschlages verschwunden ist und in einer abfiltrirten Probe bei weiterem Erhitzen keine weisse Ausscheidung mehr eintritt. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser völlig aus.

2. Darstellung des Natronsalzes der Diamidodiphenoxylessigsäure.

Das aus 2 kg o-Nitrophenoxylessigsäure nach obiger Vorschrift dargestellte Anhydrid wird noch feucht in ein heisses Gemisch von etwa 5 l Natronlauge (40° B.) und 5 l Wasser eingetragen.

Die entstandene Lösung wird sodann zum Kochen erhitzt und darin etwa eine Stunde oder so lange erhalten, bis eine Probe bei Zusatz von verdünnter Salzsäure in der Kälte keinen Niederschlag von Anhydrid mehr liefert. Beim Erkalten oder event. nach Zusatz von Kochsalz scheidet sich alsdann das Natronsalz der gebildeten Diamidodiphenoxylessigsäure als in der Regel hellgraue Masse ab. Dasselbe kann durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz von Kochsalzlösung und Natronlauge weiter gereinigt werden.

Das erhaltene Natronsalz der Diamidodiphenoxylessigsäure wird aus Wasser in undeutlichen krystallinischen Formen erhalten. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und wird aus der concentrirten Lösung, insbesondere durch Zusatz von Natronlauge abgeschieden. In Alkohol ist es unlöslich. Die wässerige Lösung wird in der Kälte durch Mineralsäure zunächst nicht gefällt. Beim Erhitzen der sauren Lösung jedoch oder bei längerem Stehen mit concentrirten Säuren tritt Rückbildung des Diamidodiphenoxylessigsäureanhydrids unter Abscheidung desselben ein.

Versetzt man eine kalte Lösung des beschriebenen Natronsalzes mit Salzsäure und Natriumnitrit, so entsteht die entsprechende Disazoverbindung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salzen der p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäure, darin bestehend, dass man zunächst

a) entweder durch Einwirkung saurer Reductionsmittel auf o-Azo- oder Azoxyphenoxylessigsäure, oder

b) durch Einwirkung von Mineralsäuren auf o-Hydrazophenoxylessigsäure

das p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäureanhydrid darstellt und dies dann durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge hydratisirt.

No. 45371. Kl. 22. KALLE & Co. in BIEBRICH a. Rh.

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Diamidotolan.

Vom 18. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 2. Juli 1888. — Ertheilt d. 3. October 1888.

Aus dem Paranitrotolan von Elbs und Bauer (Journ. pr. Chem. 34, S. 343—347) wird durch Reduction ein Paradiamidotolan (Siedepunkt 236°) erhalten, welches sich vom Paradiamidostilben (Siedepunkt 228°) dadurch wesentlich unterscheidet, dass es beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von 1 Molecül Wasser glatt in ein Diamidodesoxybenzoïn (Siedepunkt 145°) übergeht.

Die Tetrazoverbindung des Diamidotolans kann mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen einer Amidosulfosäure, Oxysulfosäure oder Oxycarbonsäure zu Azofarbstoffen combinirt werden, die ungebeizte Baumwolle färben. 1 Molecül dieser Sulfosäuren oder Carbonsäuren lässt sich auch durch 1 Molecül eines Amins oder Phenols ersetzen.

Um das Diamidotolan mit 2 Molecülen Naphthionsäure zu combiniren, verfährt man z. B. in folgender Weise:

15 kg Diamidotolansulfat werden in 400 l Wasser aufgeschlemmt und unter Kühlen mit 6 kg Schwefelsäure von 66° B. und 6,7 kg Nitrit versetzt. Die gebildete Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 24,5 kg naphthionsaurem Natron in 200 l Wasser fliessen und fügt 6 kg krystallisirtes essigsaures Natron zu. Nach längerem Stehen wird dann die Farbstoffsäure abfiltrirt, mit Soda aufgenommen und die klare Lösung mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle roth in der Nüance des Benzopurpurins 4 B.

Diesem Beispiel entsprechend, werden Farbstoffe hergestellt aus 15 kg Diamidotolansulfat mit je:

	Nüance des Farbstoffes auf Baumwolle
24,5 kg β-naphtylamin-β-sulfosaurem Natron	roth
24,5 kg β-naphtylamin-δ-sulfosaurem Natron	roth
24,5 kg β-naphtylamin-γ-sulfosaurem Natron	roth
24,5 kg β-naphtylamin-α-sulfosaurem Natron	röthlich gelb
24,5 kg naphtalidinsulfosaurem Natron	roth
24,6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron aus Naphthionsäure	blauroth
24,6 kg Bayer'schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron .	rothviolett
34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz)	röthlich blau
16,0 kg salicylsaurem Natron	gelb

Ein gemischter Azofarbstoff aus Diamidotolan, 1 Molecül Naphthionsäure und 1 Molecül Salicylsäure, wurde in folgender Weise dargestellt:

Die aus 15 kg Diamidotolansulfat nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Tetrazoverbindung giebt man zu einer Lösung von 11,9 kg naphthionsaurem Natron und 9,9 kg essigsaurem Natron in 100 l Wasser. Es entsteht dadurch ein schwerlösliches Zwischenproduct, das in eine Lösung von 8,2 kg salicylsaurem Natron in 200 l Wasser und 20 kg Soda eingetragen wird. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelbroth.

In gleicher Weise werden Farbstoffe hergestellt aus 15 kg Diamidotolansulfat mit je:

	Nüance des Farbstoffes auf Baumwolle
12 kg naphthionsaurem Natron und 7,9 kg α-Naphtol	roth
12 kg naphthionsaurem Natron und 7,9 kg β-Naphtol	roth
12 kg naphthionsaurem Natron und 12,7 kg Bayer'schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron	bläulich roth
12 kg naphthionsaurem Natron und 12,7 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron	blauroth
8,8 kg salzsaurem α-Naphtylamin und 12,7 kg Bayer'schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron	blauroth
12,7 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 8,8 kg salzsaurem β-Naphtylamin	blauroth
12,7 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 8,8 kg salzsaurem α-Naphtylamin.	blauroth

Patent-Ansprüche:

1. Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination der aus Diamidotolan entstehenden Tetrazoverbindung mit Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, Naphtalidinsulfosäure, α-Naphtolmonosulfosäure aus Naphthionsäure, Bayer'scher β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Salicylsäure.
2. Herstellung von gemischten Azofarbstoffen durch Combination der aus 1 Molecül Diamidotolan entstehenden Tetrazoverbindung mit je:
   - 1 Molecül Naphthionsäure und 1 Molecül Salicylsäure,
   - 1 Molecül Naphthionsäure und 1 Molecül α-Naphtol,
   - 1 Molecül Naphthionsäure und 1 Molecül β-Naphtol,
   - 1 Molecül Naphthionsäure und 1 Molecül Bayer'scher β-Naphtolmonosulfosäure,

1 Molecül Naphthionsäure und 1 Molecül α-Naphtolmonosulfosäure,
1 Molecül α-Naphtylamin und 1 Molecül Bayer'scher β-Naphtolmonosulfosäure,
1 Molecül α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Molecül α-Naphtylamin,
1 Molecül α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Molecül β-Naphtylamin.

Das Ausgangsmaterial zu obigen Farbstoffen dürfte schwerlich zu einem hinlänglich niedrigen Preis technisch gewonnen werden können.

No. 47301. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus dem Aethylenäther des p-Amidophenols.

Vom 2. November 1888 ab. *März 1890 erloschen.*

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der neuen Tetrazofarbstoffe dient der Aethylenäther des p-Amidophenols, welcher bereits von E. Wagner (J. f. pr. Ch. [2] 27, 206) durch Reduction des Aethylenäthers des p-Nitrophenols erhalten worden ist. Der hierbei entstehende p-Diamido-p-diphenoläthylenäther lässt sich mit Hülfe von salpetriger Säure leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit aromatischen Aminen und Phenolen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren zu Farbstoffen combinirt. Diese Farbstoffe zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle anzufärben.

Darstellung eines gelben Farbstoffes aus Salicylsäure.

Zur Darstellung der Tetrazoverbindung werden 10 kg des salzsauren p-Diamido-p-diphenoläthylenäthers in 7,5 kg concentrirter Salzsäure und 200 l Wasser gelöst, die Lösung durch Zusatz von Eis unter 5° abgekühlt, und hierauf durch allmähliches Hinzufügen einer abgekühlten Lösung von 4,6 kg Natriumnitrit in 10 l Wasser diazotirt.

Beim Eingiessen der leicht löslichen Tetrazoverbindung in eine Auflösung von 8,5 kg Salicylsäure und 10 kg Natronlauge von 33 % in 300 l Wasser scheidet sich der Farbstoff in Form einer grünlich gelben Masse ab. Man lässt mehrere Stunden stehen, kocht alsdann auf, fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus, filtrirt, presst und trocknet.

Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bade schwefelgelb an. Aehnliche Nüancen entstehen bei Anwendung der Kresolcarbonsäuren anstatt der Salicylsäure.

Darstellung eines orangebraunen Farbstoffes aus Naphthionsäure.

Wird die, wie oben beschrieben, aus 10 kg salzsaurem p-Diamido-p-diphenoläther dargestellte Tetrazoverbindung mit einer Auflösung von 15,5 kg naphthionsaurem Natron und 10 kg Natronlauge von 33 % in 300 l Wasser vermischt, so scheidet sich nach kurzem Stehen der Farbstoff in gelbbraunen Flocken ab.

Man kocht auf, salzt den Farbstoff aus, filtrirt und trocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle mit gelbbrauner Farbe an.

Verwendet man anstatt der Naphthionsäure die Brönner'sche β-Naphtylaminmonosulfosäure oder die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, so entstehen ganz ähnliche, direct färbende Farbstoffe.

Darstellung eines rothen Farbstoffes aus der Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

Man lässt die aus 10 kg salzsaurem p-Diamido-p-diphenoläthylenäther bereitete Tetrazoverbindung langsam zu einer Auflösung von 16 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron (Schaeffer) in 10 kg Natronlauge

von 33 % und 400 l Wasser einfliessen. Es entsteht hierbei ein rother Farbstoff. Bei Anwendung von β-Naphtol-δ-monosulfosäure anstatt der Schaeffer'schen Säure erhält man ebenfalls einen rothen Farbstoff, der sich in seinen Färbeeigenschaften dem vorher beschriebenen sehr ähnlich verhält.

Das Combinationsproduct der Tetrazoverbindung mit β-Naphtoldisulfosäure R erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein schönes Rosaroth.

Die Farbstoffe aus den Naphtolsulfosäuren eignen sich auch als Wollfarbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Molecül der Tetrazoverbindung aus dem p-Diamido-p-diphenoläthylenäther combinirt wird mit 2 Molecülen:

a) Salicylsäure,
b) Naphthionsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner, β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
c) β-Naphtolmonosulfosäure von Schaeffer, β-Naphtol-δ-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R.

No. 47762. Kl. 22. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL (SCHWEIZ).

Verfahren zur Darstellung von gelben und orangegelben Azofarbstoffen aus Aethylendiphenyldiamin und Aethylen-o-ditolyldiamin.

Erloschen April 1891.

Vom 2. December 1888 ab.
Ausgelegt d. 21. Januar 1889. — Ertheilt d. 15. Mai 1889.

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Darstellung einer Reihe neuer, Baumwolle ohne Beize färbender Farbstoffe durch Combination gewisser, durch die Aethylengruppe paarweise verbundener secundärer und tertiärer Monamine mit Diazoverbindungen. Von solchen verkuppelten Aminen haben bis jetzt die folgenden ein technisches Resultat geliefert:

Das Aethylendiphenyldiamin (Hofmann, Jahresbericht 1859, S. 388), das Aethylen-o-ditolyldiamin (Mauthner, Suida, Monatsheft 7, S. 231), sowie dessen Methyl- und Aethylsubstitutionsproducte. Diese Basen besitzen die bemerkenswerthe Eigenschaft, mit 1 und 2 Molecülen einer Diazoverbindung in Reaction zu treten. Die Darstellung der hier beschriebenen Farbstoffe geschieht daher stets in der Weise, dass man 1—2 Molecüle einer Diazoverbindung auf 1 Molecül einer der vorher erwähnten Basen einwirken lässt. Bei Anwendung von Diazobenzol und Diazonaphtalin entstehen in Wasser unlösliche Azokörper, welche erst durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche Farbstoffe übergeführt werden müssen. Man verwendet daher zweckmässig die Diazoverbindung von Amidosulfosäuren.

Im Nachstehenden sind die Farbstoffcombinationen, welche bisher günstige Resultate geliefert haben aufgeführt.

Aethylendiphenyldiamin combinirt mit den Diazoverbindungen aus:

1. Sulfanilsäure. Der Farbstoff stellt ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Er färbt Baumwolle im alkalischen, kochsalzhaltigen Bade satt orangegelb. Die Färbungen sind luft- und lichtbeständig.
2. Metanilsäure. Orangegelbes Pulver, färbt ungebeizte Baumwolle gelb.
3. m-Amidobenzoësäure. Gelbes, schwer lösliches Pulver, färbt Baumwolle gelb.
4. o-Toluidinsulfosäure. Orangefarbenes Pulver, färbt orangegelb.
5. p-Toluidinsulfosäure. Färbt orangegelb.
6. Xylidinsulfosäure. Orangegelbes Pulver, färbt im alkalischen Bade orangegelb.
7. Amidoazobenzolsulfosäure. Braunes Pulver, färbt orangebraun.
8. Naphthionsäure. Braungelbes Pulver, färbt orange.

9. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. Stellt ein orangegelbes Pulver dar und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein sattes Orange.
10. β - Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner. Orangegelbes Pulver, färbt orange.

Die Combinationsproducte der vorher erwähnten Diazoverbindungen mit Aethylen-o-ditolyldiamin verhalten sich den entsprechenden aus Aethylendiphenyldiamin gegenüber sowohl in Bezug auf Nüance als auf sonstige Eigenschaften ganz analog.

Das äthylirte Aethylendiphenyldiamin (Aethylendiäthyldiphenyldiamin von Hofmann, Jahresbericht 1859, S. 389) combinirt sich ebenfalls leicht mit Diazoverbindungen. Mit Diazobenzolsulfosäure entsteht ein orangegelber Farbstoff.

Das methylirte Aethylen-o-ditolyldiamin erzeugt mit p-Diazobenzolsulfosäure einen orangegelben Farbstoff.

Die specielle Darstellung der im Vorstehenden erwähnten Farbstoffe erläutern folgende Beispiele:

I. Darstellung eines orangegelben Farbstoffes aus Aethylendiphenyldiamin und p-Diazobenzolsulfosäure.

11,5 kg sulfanilsaures Natron von 85,5 % werden in 200 l Wasser gelöst, hierauf mit 12 kg concentrirter Salzsäure versetzt und durch allmählichen Zusatz von 3,5 kg Nitrit in 5 l Wasser in die Diazoverbindung übergeführt.

Zur Erzeugung des Farbstoffes lässt man die Diazoverbindung zufliessen zu 5,3 kg Aethylendiphenyldiamin, gelöst in 12 kg concentrirter Salzsäure und 100 l Wasser. Man lässt mehrere Stunden stehen und erwärmt dann, zur Vervollständigung der Combination, unter fortwährendem Umrühren langsam auf 80—90°. Es scheidet sich die neue Farbsäure in Form einer rothbraunen krystallinischen Masse ab. Dieselbe wird abfiltrirt, gepresst und zur Ueberführung in das Natronsalz in 250 l Wasser und 5 kg Soda eingetragen. Aus der orangegelb gefärbten Lösung fällt Kochsalz den Farbstoff als gelbe krystallinische Masse aus. Man filtrirt, presst und trocknet. Der Farbstoff bildet alsdann ein orangegelbes, leicht lösliches Pulver und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein sattes Orangegelb.

II. Farbstoff aus Aethylen-o-ditolyldiamin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

24,5 kg β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron werden in 200 l Wasser gelöst und durch Zusatz von 25 kg concentrirter Salzsäure und 6,9 kg Nitrit in bekannter Weise in die Diazoverbindung übergeführt. Man lässt die Diazoverbindung zufliessen zu einer abgekühlten Auflösung von 12 kg Aethylen-o-ditolyldiamin, gelöst in 12 kg concentrirter Salzsäure und 200 l Wasser. Schliesslich versetzt man die Lösung noch mit 5 kg Natriumacetat und erwärmt nach mehrstündigem Stehen auf 80—90°. Die entstandene Farbsäure wird abfiltrirt und in der vorher beschriebenen Weise in das Natronsalz übergeführt. Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade orange.

III. Farbstoff aus Aethylendiäthyldiphenyldiamin und p-Diazobenzolsulfosäure.

Der Farbstoff kann analog den oben beschriebenen dargestellt werden durch Einwirkung von 2 Molecülen Diazobenzolsulfosäure auf 1 Molecül salzsaures Aethylendiäthyldiphenyldiamin.

Die Combination kann jedoch auch in der Weise geschehen, dass man zunächst nur 1 Molecül der Diazoverbindung auf 1 Molecül des Amins einwirken lässt, den entstandenen Farbstoff in das Natronsalz überführt und auf die alkalische Lösung des letzteren ein weiteres Molecül der Diazoverbindung einwirken lässt. Bei Anwendung einer von der ersten verschiedenen Diazoverbindung gelingt es, gemischte Azofarbstoffe darzustellen.

Man verfährt hierbei zweckmässig wie folgt:

Die aus 13,8 kg sulfanilsaurem Natron bereitete Diazoverbindung wird zunächst zu einer Auflösung von 14 kg Aethylendiäthyldiamin in 25 kg concentrirter Salzsäure und 200 l Wasser hinzugefügt. Man lässt 12 Stunden stehen, filtrirt die entstandene Farbsäure ab, löst dieselbe in 500 l Wasser und 10 kg Soda und lässt zu der abgekühlten Lösung die Diazoverbindung aus 13,8 kg sulfanilsaurem Natron fliessen. Nach mehrstündigem Stehen erwärmt man, salzt den Farbstoff aus, presst und trocknet.

Dieser Farbstoff bildet ein orangegelbes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade orangegelb.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination von 1 Molecül Aethylendiphenyldiamin mit 2 Molecülen der Diazoverbindungen aus Sulfanilsäure, Metanilsäure, m-Amidobenzoësäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner.
2. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination von 1 Molecül Aethylen-o-ditolyldiamin mit je 2 Molecülen der Diazoverbindungen aus Sulfanilsäure, Metanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner.
3. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination von 1 Molecül Aethylendiäthyldiphenyldiamin mit zwei Molecülen p-Diazobenzolsulfosäure und je 1 Molecül Aethylendimethyl-o-ditolyldiamin mit 2 Molecülen p-Diazobenzolsulfosäure.

Farbstoffe dieses Patents scheinen bisher nicht in den Handel gekommen zu sein.

PATENTANMELDUNG W. 5138. Kl. 22.
FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Amidoazoverbindungen aus aromatischen Diaminen und von neuen Azofarbstoffen aus denselben*).

Versagt Juni 1890. Vom 29. November 1887. — Ausgelegt d. 24. December 1888.

Patent-Anspruch:

1. Verfahren zur Darstellung von Amidoazoverbindungen, darin bestehend, dass man 2 Molecüle der nachgenannten Diazoverbindungen auf 1 Molecül der nachgenannten Diamidoverbindungen einwirken lässt und eventuell zunächst entstehende Diazoamidoverbindungen durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in Amidoazoverbindungen überführt.

Es werden beansprucht:

Condensations-product aus zwei Molecülen diazotirter	mit einem Molecül
Naphthionsäure	p-Phenylendiamin, Benzidindisulfosäure, $\alpha\alpha_1$-p-Naphtylendiamin, Benzidin, Tolidin, Diamidostilbendisulfosäure, m-Phenylendiamin.
β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner)	p-Phenylendiamin, Benzidindisulfosäure, $\alpha\alpha_1$-p-Naphtylendiamin, Benzidin, Tolidin, Dimethoxybenzidin, m-Phenylendiamin.
m-Xylidinsulfosäure oder Sulfanilsäure	p-Phenylendiamin, Benzidindisulfosäure, $\alpha\alpha_1$-p-Naphtylendiamin, Diamidostilbendisulfosäure, Dimethoxybenzidin, m-Phenylendiamin.
o-Toluidinsulfosäure	Diamidostilbendisulfosäure, p-Phenylendiamin, Benzidindisulfosäure, $\alpha\alpha_1$-p-Naphtylendiamin, Dimethoxybenzidin.
α- oder β-Naphtylamin	Diamidostilbendisulfosäure, Benzidindisulfosäure.

*) Vergl. Mon. scient. 1889 S. 468.

Condensationsproduct aus zwei Molecülen diazotirter	mit einem Molecül
β-Naphtylamindisulfosäure	Benzidin, Diamidostilbendisulfosäure, p-Phenylendiamin, Benzidindisulfosäure, $\alpha\alpha_1$-p-Naphtylendiamin.
Amidoazobenzol	Diamidostilbendisulfosäure, Benzidindisulfosäure.
β-Naphtylamintrisulfosäure	Benzidin, Diamidostilbendisulfosäure, p-Phenylendiamin, Benzidindisulfosäure, $\alpha\alpha_1$-p-Naphtylendiamin.
Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin, Pseudocumidin, Metanitranilin oder Amidoazotoluol	Diamidostilbendisulfosäure, Benzidindisulfosäure.
Amidoazobenzolsulfosäure	Benzidin, Tolidin, Diamidostilbendisulfosäure, p-Phenylendiamin, Benzidindisulfosäure, $\alpha\alpha_1$-p-Naphtylendiamin, Dimethoxybenzidin.
Amidoazotoluolmonosulfosäure	Benzidin, Tolidin, Diamidostilbendisulfosäure, p-Phenylendiamin, $\alpha\alpha_1$-p-Naphtylendiamin, Dimethoxybenzidin.

Condensationsproduct aus je 1 Molecül diazotirter β - Naphtylaminsulfosäure II (Brönner) und Naphthionsäure mit m-Phenylendiamin oder p - Phenylendiamin. Condensationsproduct aus je 1 Molecül diazotirter Naphthionsäure und Sulfanilsäure mit m- oder p-Phenylendiamin. Condensationsproduct aus je 1 Molecül diazotirter Toluidinsulfosäure und Sulfanilsäure mit m- oder p-Phenylendiamin. Condensationsproduct aus je 1 Molecül diazotirter β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner) und Toluidinsulfosäure mit m- oder p-Phenylendiamin.

2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die nachgenannten Amidoazoverbindungen combinirt mit den nachgenannten kuppelungsfähigen Substanzen, nämlich das

Condensationsproduct aus diazotirter	mit zwei Molecülen
Naphthionsäure und Diamidostilbendisulfosäure	Phenol, Resorcin, Salicylsäure, β-Naphtoldisulfosäure R, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner), α-Naphtylamin.
β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner) und Diamidostilbendisulfosäure	Salicylsäure, β-Naphtoldisulfosäure R, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner), Phenol, Resorcin.
Sulfanilsäure u. Diamidostilbendisulfosäure oder m-Xylidinsulfosäure und Diamidostilbendisulfosäure	Phenol, Resorcin, Naphthionsäure, Salicylsäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner).

E. P. 1887 No. 17466. Fr. P. 190256 (Worms). Die beanspruchten (o-Amidoazo-) Farbstoffe werden nicht fabricirt.

No. 53282. Kl. 22. DAHL & Co. in BARMEN.

Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzylbenzidin und -tolidin und Ueberführung derselben in Diamidodibenzylbenzidin und -tolidin.

Vom 18. April 1889 ab.
Ausgelegt d. 1. Juli 1889. — Ertheilt d. 16. Juli 1890.

Wie von Strakosch (Ber. d. d. chem. Ges., VI, S. 1056) angegeben, reagirt p-Nitrobenzylchlorid leicht mit Ammoniak und substituirten Ammoniaken, z. B. Anilin, unter Bildung von Nitrobenzylderivaten dieser Körper. Durch Reduction lässt sich die Nitrogruppe in

die Amidogruppe überführen, doch verläuft die Reduction nicht immer glatt, sondern es tritt z. B. beim tertiären Nitrobenzylamin eine Spaltung ein, derart, dass Toluidin und secundäres Amidobenzylamin entstehen.

Noch schwieriger lässt sich Nitrobenzylanilin reduciren, da dieses nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen Amidobenzylanilin liefert.

Es hat sich nun gezeigt, dass durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Benzidin mit Leichtigkeit ein Dinitrodibenzylbenzidin erhalten werden kann, welches sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 90—100° glatt in Diamidodibenzylbenzidin überführen lässt.

Das Diamidodibenzylbenzidin bildet ein amorphes Pulver, dass bis jetzt noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. In Wasser ist dasselbe schwer aber nicht ganz unlöslich, in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

Das salzsaure Salz der Base ist in Wasser sehr leicht löslich; Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz erzeugen in einer wässerigen Lösung keinen Niederschlag.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Diamidodibenzylbenzidin leicht auf, welche Eigenschaft dasselbe ganz wesentlich von Benzidin unterscheidet.

Aus der alkoholischen Lösung der Base lässt sich aber durch mässig verdünnte Schwefelsäure leicht ein Sulfat fällen, das in feuchtem Zustande in Wasser sehr leicht löslich ist; eingetrocknet löst es sich aber nur schwer wieder auf, und selbst auf Zusatz von Säuren ist längeres Kochen nöthig, um dasselbe in Lösung zu bringen.

Die Analyse des aus Alkohol gefällten Sulfates ergab 12,5 % Schwefel; dagegen verlangt das saure Salz

$$\begin{matrix} C_6H_4 - NH - C_7H_6 - NH_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH - C_7H_6 - NH_2 \end{matrix}, 2\,H_2SO_4$$

10,85 % Schwefel.

Dem Benzidin analog verhält sich das p-Nitrobenzylchlorid auch gegenüber dem Tolidin. Das Dinitrodibenzyltolidin ist ein braungelbes in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Das Diamidodibenzyltolidin bildet ein weisses, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches Pulver.

Die salzsauren und schwefelsauren Salze verhalten sich wie die entsprechenden des Diamidobenzylbenzidins.

Die Analyse des aus Alkohol gefällten Sulfates ergab 10,4 % Schwefel, während das saure Salz

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3) - NH - C_7H_6 - NH_2 \\ | \\ C_6H_3(CH_3) - NH - C_7H_6 - NH_2 \end{matrix}, 2\,H_2SO_4$$

10,36 % Schwefel verlangt.

Sowohl das Diamidodibenzylbenzidin als auch das Diamidodibenzyltolidin lassen sich durch salpetrige Säure in Disazoverbindungen überführen, welche analog dem Benzidin direct färbende Baumwollfarbstoffe liefern, doch sind die damit erzielten Nüancen wesentlich gelber, als die der entsprechenden Benzidin- oder Tolidinfarbstoffe.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin und 34 kg p-Nitrobenzylchlorid werden mit 70 kg Wasser in einem mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen emaillirten Kessel während 3—4 Tagen auf 100° erhitzt. Schon nach wenigen Tagen ballt sich die anfangs schmierige Masse zu Klumpen, die nach einigen Tagen vollständig zu einem feinen Pulver von Dinitrodibenzylbenzidin zerfallen. Sobald alles Nitrobenzylchlorid verschwunden ist, wird der Inhalt des Kessels auf ein Filter gegossen, der Rückstand zweimal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und filtrirt, um etwa unverändertes Benzidin zu entfernen.

Nachdem das Waschwasser gut abgelaufen ist, schöpft man den Niederschlag in einen mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel und reducirt denselben mit 35 kg Zinn und 155 kg Salzsäure. Das Reductionsproduct wird in Wasser gegossen, die Flüssigkeit durch Filtration von geringen Verunreinigungen befreit und dann das Zinn mittelst Zinks aus der Lösung entfernt. Die so erhaltene mit Chlorzink vermischte Lösung des Diamidodibenzylbenzidins darf mit Schwefelsäure keinen Niederschlag von schwefelsaurem Benzidin geben und kann nun direct zur Darstellung von Farbstoffen benutzt werden.

Das Diamidodibenzyltolidin wird genau in derselben Weise dargestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzylbenzidin und Dinitrodibenzyltolidin und Ueberführung in Diamidodibenzyl-

benzidin und Diamidodibenzyltolidin, darin bestehend, dass man 1 Molecül Benzidin bezw. Tolidin mit 2 Molecülen p-Nitrobenzylchlorid in wässeriger Suspension auf ca. 100° erhitzt und die so erhaltenen Nitroproducte der Reduction unterwirft.

No. 50783. Kl. 22. DAHL & Co. IN BARMEN.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodibenzylbenzidin und Diamidodibenzyltolidin.

Vom 26. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 25. Juli 1889. — Ertheilt d. 8. Januar 1890.

Während die nitrobenzylirten Basen z. B. Nitrobenzylanilin etc. sich nicht reduciren lassen ohne sich zu spalten (s. Strakosch, Ber. VI, S. 1056*), lassen sich das aus p-Nitrobenzylchlorid und Benzidin oder Tolidin darstellbare Dinitrodibenzylbenzidin oder -tolidin mittelst Zinn und Salzsäure in die entsprechenden diamidobenzylirten Basen überführen.

Das so entstehende Diamidodibenzylbenzidin bildet ein weisses oder schwach bräunlich gefärbtes Pulver, das bis jetzt noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. In Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser; Schwefelsäure oder ein lösliches Sulfat bringen in dieser Lösung keinen Niederschlag hervor. In verdünnter Schwefelsäure ist die Base leicht löslich und unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom Benzidin.

Ganz ähnlich verhält sich auch das Diamidodibenzyltolidin. Beide Basen lassen sich durch salpetrige Säure leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche mit Aminen, Phenolen, Naphtolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren Farbstoffe liefern.

Technisch verwerthbare Farbstoffe wurden erzielt durch Combination von Tetrazodibenzylbenzidin und Tetrazodibenzyltolidin mit Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure und einem Gemenge von α- und β-Naphtylaminsulfosäure und zwar färben die Combinationen mit α-Naphtylaminsulfosäure blauroth, die mit β-Naphtylamin-β-sulfosäure orange bezw. gelbroth und die mit einem Gemisch von α- und β-Naphtylaminsulfosäure scharlach.

Beispiel: 39,4 kg Diamidodibenzylbenzidin oder die entsprechende Menge eines Salzes desselben werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und die Diazoverbindung langsam zu einer Lösung von 48,8 kg naphthionsaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron zugegeben. Nach 8 tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Farbstoffbildung vollendet und wird nunmehr der Ansatz mit Soda neutralisirt, gepresst und getrocknet.

Einen gemischten Farbstoff erhält man nach folgender Vorschrift:

42,2 kg Diamidodibenzyltolidin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und dann langsam einer Lösung von 24,4 kg naphthionsaurem Natron zugesetzt. Sobald die Bildung des Zwischenproducts vollendet ist (nach ca. 1/2—1 Stunde), setzt man eine Lösung von 24,4 kg β-naphtylamin-β-sulfosaurem Natron zu und lässt 8 Tage unter häufigem Umrühren stehen. Alsdann macht man den Ansatz wie gewöhnlich fertig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazodibenzylbenzidin oder Tetrazodibenzyltolidin mit Naphthionsäure und β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder einem Gemenge dieser beiden Säuren.

*) Vergl. dagegen P.-A., B. 9354. S. 56.

Fr. P. 198028.

No. 43486. Kl. 22. LEIPZIGER ANILINFABRIK BEYER & KEGEL in LINDENAU-LEIPZIG.

Neuerung an dem durch Patent No. 42227 geschützten Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Zusatz zu No. 42227 vom 8. März 1887.

Vom 24. Juni 1887 ab.
Ausgelegt d. 21. November 1887. — Ertheilt d. 18. April 1888.

Nimmt man an Stelle des im Hauptpatente No. 42227*) verwendeten Benzidinsulfates eine äquivalente Menge Tolidinsulfat, so erhält man auf analoge Weise eine Reihe von ähnlichen Farbstoffen, welche in der Nüance etwas blauer sind als die entsprechenden Benzidinfarbstoffe.

Beispiel: Das aus 31 kg Tolidinsulfat als Paste erhaltene Diamidodibenzolazoditolyl wird mit 300 l Wasser und 50 kg concentrirter Salzsäure unter Eiskühlung verrührt und allmählich mit soviel Natriumnitrit versetzt, bis ein geringer Ueberschuss von salpetriger Säure nachweisbar ist. Hat man zur völligen Diazotirung 14 kg Natriumnitrit verbraucht, so lässt man die filtrirte Tetrazolösung in eine kalte Lösung von 22 kg Resorcin in 200 l Wasser und 25 kg Soda einlaufen: der Farbstoff scheidet sich als brauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und als Paste zum Färben verwendet wird.

Die gemischten Farbstoffe erhält man nach folgendem Beispiel: Das wie oben erhaltene Tetrazodibenzolazoditolyl lässt man in eine Lösung von 31,8 kg krystallisirtem Natriumnaphthionat und 46 kg Natriumacetat in 100 l Wasser einlaufen. Nach einstündigem Rühren fügt man 11 kg Resorcin, in 100 l Wasser gelöst, hinzu und lässt einen Tag stehen oder erwärmt einige Stunden auf 30—50°, oder neutralisirt mit Soda; der gebildete Farbstoff wird abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und als Paste verwendet, oder getrocknet als in heissem Wasser leicht lösliches Natriumsalz zum Färben verwendet.

*) Vergl. B. I. S. 515.

Patent-Anspruch:

Combination der folgenden Tetrazokörper:

a) Tetrazodibenzolazoditolyl,
b) Tetrazoditoluolazoditolyl,
c) Tetrazodixylolazoditolyl,
d) Tetrazobenzoltoluolazoditolyl,
e) Tetrazobenzolxylolazoditolyl,
f) Tetrazotoluolxylolazoditolyl,

I. mit 2 Molecülen Resorcin, II. mit je 1 Molecül Naphthionsäure und 1 Molecül Resorcin.

No. 44881. Kl. 22. LEIPZIGER ANILINFABRIK BEYER & KEGEL in LINDENAU-LEIPZIG

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotirten Diamidoazodiphenylen.

Erloschen Juli 1890.

Vom 26. Februar 1887 ab.
Ausgelegt d. 8. März 1888. — Ertheilt d. 3. October 1888.

Beispiel I.

Die Amidoazoverbindung, aus 10 kg Benzidin und Anilinsalz erhalten, wird noch feucht mit 250 l Wasser und 30 kg Salzsäure angerührt. Man kühlt ab, setzt 7,6 kg Nitrit hinzu und lässt 12 Stunden stehen. Die so erhaltene neue Tetrazoverbindung lässt man in eine wässerige Lösung von einem der folgenden Körper einlaufen:

a) 26,6 kg naphthionsaures Natron oder
b) 38,8 kg R-Salz,
c) 26,7 kg α- oder β-naphtolmonosulfosaures Natron.

Man erhält unter a) einen rothen, b) einen

blauen, c) einen violetten Farbstoff. Alle drei färben Baumwolle im alkalischen Bade.

Beispiel II.

Werden an Stelle des Tetrazodiphenyls äquivalente Mengen von Tetrazoditolyl gesetzt, während im Uebrigen die in dem vorhergehenden Beispiele angegebenen Darstellungsbedingungen innegehalten werden, so entstehen im Grossen und Ganzen ähnliche Körper und Farbstoffe.

Beispiel III.

Die in Vorstehendem beschriebenen, den α- und β-Naphtylaminmonosulfosäurerest enthaltenden Farbstoffe werden in Wasser gelöst, mit Eis auf 0° abgekühlt, diazotirt und nach 12stündigem Stehen aufgekocht.

Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie früher.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Kuppelung der durch Diazotirung der aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 2 Molecülen Anilin, Toluidin, Xylidin oder Cumidin entstehenden Amidoazoverbindungen gewonnenen Diazoverbindungen mit α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz und α-Disulfosäuren), α- und β-Naphtylamin, α- und β-Naphtylaminmonosulfosäure.
2. Umwandlung der die α- und β-Naphtylaminmonosulfosäurereste enthaltenden Farbstoffe in solche der α- und β-Naphtolmonosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.

A. P. 380402 (Paul). E. P. 1887 No. 8296, 8437. Fr. P. 184160.

No. 49363. Kl. 22. LEIPZIGER ANILINFABRIK BEYER & KEGEL in LINDENAU-LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung der Disulfo- bezw. Dicarbonsäuren der Diamidoazobenzidine und Diamidoazotolylene.

Vom 7. August 1887 ab.

Ausgelegt d. 19. November 1888. — Ertheilt d. 18. September 1889.

Verfährt man nach den Angaben der Patente No. 32958, 39096 bezw. 40954, so erhält man niemals Körper von dem Typus:

$$\text{I. } \begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_6H_3(HSO_3)(NH_2) \\ | \\ C_6H_4 - N = N - C_6H_3(HSO_3)(NH_2), \end{array}$$

sondern immer nur die Zwischenverbindung:

$$\text{II. } \begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_6H_3(HSO_3)(NH_2) \\ | \\ C_6H_4 - N = NCl, \end{array}$$

während das zweite Molecül Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure des Anilins und dessen Homologen nicht in wässeriger Lösung gekuppelt werden kann.

Man kann mit Essigsäure, neutral oder alkalisch (mit Ammoniak oder anderen Alkalien) arbeiten, auch mit der Abwechslung, dass man zunächst in essigsaurem Ansatz das erste Molecül Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure des Anilins und dessen Homologen kuppelt und danach den Ansatz mit Ammoniak alkalisch macht, immer bleibt dasselbe Resultat; auch nach tagelangem Stehenlassen ist nur die Zwischenverbindung (II.) entstanden, die unlöslich in Wasser ist und von dem in Lösung gebliebenen zweiten Molecül Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure abfiltrit werden muss, um den Körper zu gewinnen.

Da nun diese Zwischenverbindung nicht löslich in Wasser ist, eignet sie sich nicht als Farbstoff, dagegen zersetzt sich dieselbe beim Kochen mit Wasser und Alkalien unter Entbindung von Stickstoff aus der freien Diazogruppe in einen Körper des Typus:

$$\text{III. } \begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_6H_3(HSO_3)(NH_2) \\ | \\ C_6H_4 - OH, \end{array}$$

welcher sich in Alkalien löst und schwach gelb färbt.

Nachdem das klargestellt war, wurde versucht, die in Wasser nicht stattfindende

Kuppelung des zweiten Molecüls Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure des Anilins und dessen Homologen in spirituöser Lösung zu vollziehen, und gab dies ein besseres Resultat, insofern sich wenigstens ein Theil der Verbindung I. bildete.

Ein technisch befriedigendes Resultat wird jedoch erst erhalten, wenn man auch die erste Kuppelung, d. h. die Combination von Tetrazodiphenyl (u. dergl.) mit 1 Molecül einer Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure des Anilins oder dessen Homologen in spirituösem Ansatz vornimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen Körper vom Typus I. unterscheiden sich von denjenigen, welche beim Arbeiten nach den Angaben der Patente No. 32958, 39096 und 40954 entstehen und der Formel II. und III. entsprechen, folgendermassen:

1. Der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene Körper ist ein wasserlösliches, Baumwolle pikrinsäuretönig hochgelb färbendes Product, während der nach oben angezogenen Patenten erhaltene Körper in Wasser unlöslich ist und sich erst durch Zersetzung in einen schwach und unrein färbenden beim Kochen verwandelt.

2. Der Körper, welcher beim Arbeiten nach oben angeführten Patenten entsteht, lässt sich sofort mit einem zweiten Molecül Naphthionsäure u. s. w. kuppeln, nicht aber mit einem zweiten Molecül einer Sulfo- oder Carbonsäure des Anilins und seiner Homologen, und giebt dann einen wohl charakterisirten Orangefarbstoff.

Die Ausführung des Verfahrens erläutern nachstehende Beispiele:

I. Disulfosäuren der Diamidoazobenzidine.

10 kg Benzidinbase werden in 250 l Spiritus von 95 oder 70% gelöst, filtrirt und von aussen auf etwa 5° gekühlt. Dann werden 30 kg 31 proc. Salzsäure zugesetzt und abermals auf 5° gekühlt. Der entstandene Brei von salzsaurem Benzidin wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von 7,5 kg Nitrit (96%) diazotirt, wobei sich das Tetrazodiphenylchlorid ausscheidet. Aus 1/2 stündigem Stehen rührt man langsam eine gekühlte concentrirte Lösung von 10 kg sulfanilsaurem Natrium und 30 kg essigsaurem Natrium ein. Die Bildung des Zwischenproductes ist nach einstündigem Stehen beendet, und es erfolgt alsdann, wenn man Spiritus von 95% verwendet hat, der langsame Zusatz einer concentrirten Lösung von 10 kg sulfanilsaurem Natrium und 13 kg Soda. Bei Verwendung von 70% Spiritus hat man dagegen das Zwischenproduct erst abzufiltriren und nochmals mit 200—250 l Sprit von 70% anzurühren. Nach etwa dreistündigem Erwärmen auf 40—50° ist die Einwirkung beendet, und es hat sich eine gelbbraune Lösung gebildet, aus welcher sich durch Zusatz von verdünntem Salzwasser der Farbstoff in gelbbraunen Flocken abscheidet, welche filtrirt, gepresst und getrocknet werden; der Farbstoff färbt Baumwolle im alkalischen Bade schön grüngelb.

Nach demselben Verfahren erhält man ähnliche Farbstoffe, welche mit steigendem Kohlenstoffgehalt eine röthere Nüance zeigen, wenn man statt des Benzidins äquivalente Mengen von Tolidin und statt der Sulfanilsäure äquivalente Mengen von Metaamidobenzolsulfosäure, Ortho- und Paratoluidinsulfosäure und Xylidinsulfosäure verwendet.

II. Dicarbonsäure der Diamidoazobenzidine.

10 kg Benzidin werden wie in Beispiel I. diazotirt, mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 9 kg salzsaurer p-Amidobenzoësäure versetzt und dann 30 kg essigsaures Natron, gelöst in 50—60 l Wasser, zugefügt. Nach 1/2 stündigem Stehen ist die Bildung des Zwischenproductes beendet und man kuppelt von Neuem mit einer concentrirten Lösung von 9 kg p-Amidobenzoësäure unter allmählichem Zusatz von 20 kg Soda. Bei Verwendung von 70% Sprit hat man die Zwischenverbindung ebenfalls wieder abzufiltriren und nochmals mit Sprit anzurühren.

Die Reaction vollendet sich bei einer Temperatur von 30—40° in einigen Stunden. Man filtrirt ab, fällt das Filtrat mit verdünntem Salzwasser, während der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und ebenfalls ausgesalzen wird. o- und m-Amidobenzoësäure verhalten sich ganz ähnlich. Die so dargestellten Dicarbonsäuren färben Baumwolle im alkalischen Bade schön gelb und sind schwerer löslich als die entsprechenden Disulfosäuren.

Die in den Beispielen I. und II. ge-

gebenen Verhältnisse können eventuell geändert werden. Die Stärke des Spiritus kann variiren, das essigsaure Natrium kann ganz oder theilweise durch Soda oder andere Alkalien ersetzt werden und die Kuppelung mit 1 und 2 Molecülen Sulfo- oder Carbonsäure kann nach einander oder auf einmal erfolgen.

Patent-Anspruch:

Die Kuppelung in Alkoholen von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 2 Molecülen:

1. m- und p-Sulfanilsäure,
2. o-, m- und p-Amidobenzoësäure,
3. o- und p-Toluidin-m-sulfosäure,
4. der technischen Xylidinmonosulfosäure.

No. 51576. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

(Eingereicht von H. Baum.)

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Diazoamidoverbindungen.

Vom 3. Mai 1888 ab.

Ausgelegt d. 6. December 1888. — Ertheilt d. 5. März 1890.

Die Diamidoverbindungen der Diphenylreihe lassen sich durch geeignete Behandlung mit salpetriger Säure in Diazochloride verwandeln, welche gleichzeitig noch eine Amidogruppe intact enthalten und desshalb am zweckmässigsten als 1-Amido-2-Diazochloride bezeichnet werden.

Die neuen Diazoverbindungen entstehen durch geeignete Einwirkung von 1 Molecül salpetriger Säure auf 1 Molecül des Diamins. Lässt man nämlich auf 1 Molecül von Benzidinchlorhydrat in neutraler oder auch in saurer Lösung (am besten essigsaurer) 1 Molecül Nitrit einwirken, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag, welcher als ein inneres Diazoamidodiphenyl von folgender Formel zu betrachten ist.

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH \\ | \qquad\quad \rangle N \\ C_6H_4 - N \!\!\nearrow \end{array}$$

Lässt man nun auf diesen Körper überschüssige Salzsäure einwirken, so löst sich derselbe zu einer hellbraunen Flüssigkeit auf, welche beim Kochen Stickstoff entwickelt und dann beim Neutralisiren mit Soda Amidoxydiphenyl abscheidet und sich mit Basen und Phenolen zu Azokörpern verbindet. Der gebildete Körper ist demnach zweifellos ein 1-Amido-2-diazochlorid des Diphenyls und besitzt demnach folgende Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH_2, HCl \\ | \\ C_6H_4 - N = NCl. \end{array}$$

Diese neuen Diazochloride sollen zur Darstellung von Azofarben, Oxyamidoverbindungen und Hydrazinen benutzt werden. Ihrer leichten Löslichkeit in Wasser halber lassen sich dieselben nur äusserst schwer in feste Form bringen und es wird die erhaltene Lösung direct benutzt.

Beispiel: Zur Darstellung von Amidodiazodiphenylchlorid werden 25,7 kg salzsaures Benzidin in 500 l Wasser gelöst, 6 kg Eisessig oder die entsprechende Menge Essigsäure zugesetzt und zu dieser Flüssigkeit unter Kühlen bei 10—15° 6 kg Natriumnitrit hinzugefügt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, welcher abfiltrirt werden kann oder auch direct umgelagert wird. Im ersteren Falle suspendirt man den Niederschlag in 100—200 l Wasser und setzt 30 kg Salzsäure hinzu, im letzteren Falle dagegen setzt man direct 30 kg Salzsäure zu der ursprünglichen Masse und lässt beide 12 bis 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bezw. bis der braune Niederschlag sich vollständig gelöst hat. Es hat sich alsdann das Chlorhydrat des Amidodiazodiphenylchlorids gebildet und wird die Lösung direct weiter benutzt.

Durch Kochen dieser Lösung entsteht fast quantitativ Amidooxydiphenyl.

Als technisch werthvoll ist die Darstellung folgender Amidodiazochloride nach beschriebenem Verfahren zu betrachten.

1. aus Benzidin das 1-Amido-2-Diazodiphenylchlorid,

2. aus Tolidin das 1-Amido-2-Diazoditolylchlorid,
3. aus Diamidostilben das 1-Amido-2-Diazostilbenchlorid,
4. aus Diphenetidin das 1-Amido-2-Diazodiphenetolchlorid,
5. aus Dianisidin das 1-Amido-2-Diazodianisolchlorid.

Patent-Anspruch:

Die Behandlung der durch Einwirkung von 1 Molecül Nitrit auf 1 Molecül der Chlorhydrate von Benzidin, Tolidin, Diamidostilben, -diphenetol und -dianisol entstehenden braunen, in Wasser unlöslichen Körper mit Salzsäure behufs Darstellung von Lösungen, welche die Reactionen von Diazoamidoverbindungen zeigen.

Die Bildung obiger Diazoamidoverbindung gestattet die Darstellung unsymmetrischer Dis- und Trisazoderivate des Benzidins. Durch Combination derselben mit α-Naphtylamin entsteht beispielsweise $C_6H_4NH_2 - C_6H_4N_2 = C_{10}H_7NH_2$; durch Diazotiren dieses Products und nochmaliges Combiniren ein Farbstoff, welcher 3 Azogruppen enthält.

No. 52661. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln färbenden Azofarbstoffen aus der Diazoverbindung des Oxyamidodiphenyls.

Erloschen October 1890.

Vom 16. Juni 1888 ab.
Ausgelegt d. 23. August 1888. — Ertheilt d. 4. Juni 1890.

Die bisher nur bei einer Reihe von Disazofarbstoffen angetroffene Eigenschaft, Baumwolle ohne Mithülfe von Beizen im alkalischen Bade zu färben, kommt auch gewissen Azofarbstoffen zu, welche sich von dem nachstehend beschriebenen Oxyamidodiphenyl durch Ueberführung desselben in Oxydiazodiphenyl und Paarung dieser Verbindung mit Phenolen und Aminen ableiten.

Folgende Beispiele erläutern die Darstellung des Oxyamidodiphenyls und seiner gelben bezw. orangerothen und violetten Azofarbstoffcombinationen mit Salicylsäure, Resorcin und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

I. Darstellung von Oxyamidodiphenyl.

100 kg Benzidin werden in 20 kg Salzsäure (20 % HCl) und 1000 l Wasser gelöst.

In diese Lösung lässt man bei 18° C. eine Lösung von 3,7 Natriumnitrit in 25 l Wasser unter beständigem Rühren laufen. Nach einer halben Stunde giebt man 30 kg Salzsäure (20 % HCl) hinzu und lässt 12 Stunden bei 15—18° C. stehen. Hierauf wird nach Zusatz von 22 kg Schwefelsäure (66° B.) aufgekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht, mit Natronlauge stark übersättigt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; das ausgeschiedene Salz des Oxyamidodiphenyls wird auf dem Filter gesammelt, gepresst und zur Entfernung von beigemengtem Diphenylalkohol mit der 5 fachen Menge Alkohol von 96 % ausgekocht. Das zurückbleibende Chlorhydrat des Oxyamidodiphenyls wird zur weiteren Reinigung aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Product bildet kleine farblose Blättchen, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser reichlich löslich sind. Aus der heissen Lösung des Chlorhydrats fällt Soda das freie Oxyamidodiphenyl nicht oder nur sehr unvollkommen aus, beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich der freie Oxyamidokörper in farblosen Blättchen ab. Derselbe ist in verdünnter Natronlauge leicht löslich.

Die für Benzidin charakteristische Reaction mit Bromwasser zeigt das Oxyamidodiphenyl nicht.

II. Darstellung eines gelben Azofarbstoffes (Oxydiphenylazosalicylsäure).

10 kg Chlorhydrat des Oxyamidodiphenyls werden in 10 kg Natronlauge (40 % NaOH)

und 150 l Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man durch Zusatz von 40 kg Salzsäure (20 % HCl) unter Kühlung das Chlorhydrat des Oxyamidodiphenyls in fein vertheiltem Zustande aus. Nach dem Abkühlen auf 0° diazotirt man durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 3,1 Natriumnitrit in 25 l Wasser und lässt die Mischung sodann 12 Stunden stehen. Die erforderlichen Falls filtrirte Lösung der so erhaltenen Diazoverbindung wird hierauf unter beständigem Rühren in eine eiskalte Lösung von 6 kg Salicylsäure in 33 kg Natronlauge (40 % NaOH) und 500 l Wasser eingetragen. Nach 48 Stunden wird mit verdünnter Salzsäure nahezu neutralisirt, aufgekocht, filtrirt und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt, gepresst und getrocknet.

Im alkalischen Bade färbt derselbe auf ungebeizter Baumwolle ein reines Gelb.

III. Darstellung eines orangerothen Farbstoffes (Oxydiphenylazoresorcin).

Lässt man die wie oben aus 10 kg Oxyamidodiphenylchlorhydrat dargestellte Lösung der Diazoverbindung in eine Lösung von 5 kg Resorcin und 25 kg calcinirter Soda in 1500 l Wasser einlaufen, so entsteht ein orangerother Niederschlag. Nach 12 Stunden wird derselbe auf dem Filter gesammelt, mit 10 proc. Salzwasser gewaschen, gepresst, unter Zusatz von Soda kochend gelöst und eingedampft.

Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle orangeroth.

IV. Darstellung eines violetten Farbstoffes (Oxydiphenylazo-α-naphtol-α-monosulfosäure).

Durch Combination der in den vorstehenden Beispielen angewendeten Menge der Diazoverbindung des Oxyamidodiphenyls mit 10,5 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure, gelöst in 25 kg calcinirter Soda und 1500 l Wasser, entsteht ein violetter Farbstoff. Nach 12 Stunden wird filtrirt, der auf dem Filter bleibende Farbstoff wird mit 10 proc. Salzwasser gewaschen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle rothviolett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Vereinigung der aus Oxyamidodiphenyl dargestellten Diazoverbindung mit Salicylsäure oder Resorcin oder mit α-Naphtol-α-sulfosäure.

Farbstoffe verschiedener Zusammensetzung.

vergl. B. I. S. 555.

Veränderungen in der Patentliste:

D. R. P.	Erloschen:	
40369. S. 561.	October 1888.	Dr. B. Homolka. Verfahren zur Darstellung von blauen, blaugrünen und violetten Farbstoffen durch Condensation von aromatischen Hydrazoverbindungen mit aromatischen Nitrosoverbindungen.
41184. S. 570.	April 1889.	Dr. A. Zander. Verfahren zur Ueberführung des in Wasser schwer löslichen Farbstoffs von Sandelholz und von andern Santalin enthaltenden Farbhölzern in einen in Wasser löslichen Farbstoff.

	Uebertragen auf:	
40375. S. 569.	Badische Anilin- und Sodafabrik. December 1889.	Dr. E. Jacobsen. Verfahren zur Darstellung eines Styrogallol genannten Farbstoffs aus Gallussäure bezw. Tannin.

Die Zahl der Farbstoffe, welche sich einer der vorhergehenden Klassen nicht einreihen lassen, ist eine verhältnissmässig geringe, ihre technische Bedeutung eine untergeordnete. Von den Verbindungen vom Typus des Tartrazins, vergl. B. I S. 558, D. R. P. 34294, übertrifft keine den ersten Farbstoff dieser Gruppe an Werth. Auch die Pyrogalloketone der Patente 49149 ff. beanspruchen vorläufig wohl ein mehr wissenschaftliches (wegen ihrer Beziehungen zu den gelben Holzfarbstoffen) als technisches Interesse. Von den übrigen Patenten verdienen namentlich 47274, 47349, 51073 und P. A. F. 4212 nähere Beachtung.

Die Anordnung derselben ist folgende:

Tartrazinartige Farbstoffe aus:

Patent	Gegenstand	Inhaber
P. A. F. 4456. 4538. 4543.	Dioxyweinsäure und Phenylhydrazincarbonsäuren.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
O. 1238*.	Dioxyweinsäure und Nitroxylylhydrazinsulfosäure.	K. Oehler.
B. 8432.	Nitroweinsäure und Phenylhydrazinsulfosäure.	Dr. C. A. Bennert.
D. R. P. 45272.	Benzil und Phenylhydrazinsulfosäuren.	Dr. R. Meyer.
46746.	Retenchinon und Phenylhydrazinsulfosäuren.	Actiengesellschaft für chemische Industrie i. Rheinau.
46321.	Diketonen, Aldehyden und Dihydrazindistilben- bezw. -diphenyldisulfosäure.	Actiengesellschaft für chemische Industrie in Berlin.
54777.	Benzil und Phenylhydrazincarbonsäuren.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Stickstofffreie Beizenfarbstoffe.

Patent	Gegenstand	Inhaber
49149. 50450. 50451. 50238. 54661.	Darstellung und Anwendung von Ketonderivaten des Pyrogallols (Alizaringelb).	Badische Anilin- und Sodafabrik.
52927.	Darstellung von Dioxymethylcumarindibromid.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
P. A. F. 4425*.	Verfahren zum Färben mit Dinaphtyldichinhydron.	

Farbstoffe verschiedener Zusammensetzung und Färbemethoden.

Patent	Gegenstand	Inhaber
D. R. P. 44263*.	Phtalimidblau.	Dr. Ph. L. Reese.
48802*. 49966*.	Grüne Farbstoffe aus Nitronaphtalin und Schwefel.	C. Bennert.
45887*. 45888*. 45889*.	Farbstoffe aus Schwefeldioxyd und aromatischen Aminen.	
47274.	Farbstoffe aus Gelbholzextract und Diazoverbindungen.	Ch. S. Bedford.

D. R. P. 55837.	Färben von Leder mit Diazoverbindungen.	Kalle & Co.
51122.	Darstellung von Tanniglyceriden resp. Glucosiden.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
47349. 51073.	Färben von Haaren und Federn mit Di- und Triaminen, Amidophenolen etc.	Dr. H. Erdmann.
P. A. F. 4212*.	Mischungen zum Färben und Drucken aus Nitrit und Amidoazoverbindungen etc.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

PATENTANMELDUNG F. 4456. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffen aus Dioxyweinsäure.

Vom 16. November 1889. — Ausgelegt d. 19. Juni 1890.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Hydrazonfarbstoffe, darin bestehend, dass man die Hydrazinverbindungen der folgenden Amidocarbonsäuren:

meta-Amidobenzoësäure,
ortho-Amidosalicylsäure,
para-Amidosalicylsäure,
Amidometacresolcarbonsäure

mit Dioxyweinsäure condensirt.

PATENTANMELDUNG F. 4538. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Hydrazonfarbstoffe aus Dioxyweinsäure.

Zusatz zu P. A. F. 4456.

Vom 5. Januar 1890. — Ausgelegt d. 1. September 1890.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren der Anmeldung F. 4456 zur Darstellung von beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffen aus Dioxyweinsäure und Hydrazincarbonsäuren, darin bestehend, dass man an Stelle der dort geschützten Condensation von 1 Molecül Dioxyweinsäure mit 2 Molecülen einer Hydrazincarbonsäure hier 1 Molecül Dioxyweinsäure mit 1 Molecül m-Phenylhydrazincarbonsäure verbindet und das so gebildete Product auf die Hydrazinverbindungen des Anilins, Toluidins, Xylidins oder Sulfanilsäure einwirken lässt.

PATENTANMELDUNG F. 4543. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zum Drucken mit gelben bis orangerothen Farbstoffen aus Dioxyweinsäure und Hydrazinen.

Vom 8. Januar 1890. — Ausgelegt d. 24. April 1890.

Die nach dem Verfahren des D. R. P. 34294 erhältlichen Farbstoffe und das unter dem Namen Tartrazin im Handel befindliche Product werden ausschliesslich zum Färben von Wolle und Seide benützt. Diejenigen Farbstoffe, welche sich von den einfachen Hydrazinen ableiten, haben bisher keine Verwerthung gefunden. Es wurde gefunden, dass gerade diese Producte ein besonderes Interesse beanspruchen, da sie, mit einem Chromsalz gedruckt, einen festen und beständigen Lack bilden, der sie zu Druckzwecken sehr geeignet macht. Diese Beobachtung schliesst sich eng an die Aus-

führungen in dem D. R. P. 51504 und dessen Zusatzanmeldungen, in welchen auf den Werth der Carboxylgruppe im Farbstoffmolecül hingewiesen wird.

Man druckt mit einer Paste aus;

775 kg Verdickung,
150 „ Farbstoff 20 % Paste,
75 „ essigsaures Chrom.

Die erstere Behandlung ist die gleiche wie bei den Alizarinfarbstoffen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken mit den gelben bis orangerothen Farbstoffen des D. R. P. 34294 aus Dioxyweinsäure, combinirt mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen von Phenyl-, Tolyl-, Xylylhydrazinen, α- und β-Naphtylhydrazinen, darin bestehend, dass man diese Farbstoffe nach Art der Alizarinfarbstoffe mit Chromsalzen druckt.

PATENTANMELDUNG O. 1238. Kl. 22. K. OEHLER in OFFENBACH a. M.

Verfahren zur Darstellung eines nitrirten Hydrazonfarbstoffes*).

Versagt Mai 1891.

Vom 16. November 1889. — Ausgelegt d. 10. April 1890.

Die nitrirten aromatischen Hydrazine und deren Sulfosäuren sind bislang für die Darstellung von Hydrazonfarbstoffen (Schultz, Chemie d. Steinkohlentheers Bd. II, 353), nicht verwendet worden, was in der geringen Lichtbeständigkeit der Farbstoffe aus Nitrohydrazinen und Ketonen seinen Grund haben mag. Eine Ausnahme macht die bisher noch nicht beschriebene Nitroxylylhydrazinsulfosäure mit Dioxyweinsäure insofern als das mit ihr auf der Faser erzeugte Gelb sich erst nach längerer Belichtung röthlich färbt. Der neue Farbstoff giebt auch ein grünlicheres Gelb als das Tartrazin.

Die Nitroxylylhydrazinsulfosäure erhält man aus der Nitroxylidinsulfosäure in bekannter Weise durch Ueberführen in die Diazoverbindung und Reduction derselben mit Natriumbisulfit oder Zinnchlorid. Sie bildet ein krystallinisches schwach bräunliches Pulver, das sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser löst und daraus in dicken, oft büschelförmig angeordneten Nädelchen oder kurzen Prismen krystallisirt. Das Natriumsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in prachtvollen langen seidenglänzenden Nadeln.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben Hydrazonfarbstoffes durch Condensation der durch Behandlung der diazotirten Nitroxylidinsulfosäure mit saurem schwefligsaurem Alkali oder mit Zinnchlorür darzustellenden Nitroxylylhydrazinsulfosäure mit Dioxyweinsäure.

PATENTANMELDUNG B. 8432. Kl. 22. Dr. C. A. BENNERT in HELBURN a. T.

Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen durch Einwirkung von Nitroweinsäure auf Phenylhydrazin bezw. dessen p-Sulfosäure**).

Zurückgezogen October 1888.

Vom 12. März 1888.

8 Theile Nitroweinsäure werden in 10 Theilen Eiswasser gelöst mit einer Emulsion von 12,5 Theilen p-Phenylhydrazinsulfosäure in 30 l Wasser und 0,5 Theilen concentrirte Schwefelsäure auf dem Dampfbade erhitzt. Sobald sich die Lösung gelb

*) Vergl. Mon. scient. 1890 S. 861. **) Vergl. Mon. scient. 1888 S. 1350.

färbt, leitet man Schwefelwasserstoff ein und regulirt den Zufluss, so dass möglichst wenig nitrose Gase auftreten, ohne einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff anzuwenden.

Nach beendigter Reaction wird filtrirt, die Lösung neutralisirt und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Derselbe ist in Wasser leicht löslich und färbt die Wollfaser rein gelb. Bei Anwendung von Phenylhydrazin entsteht unter denselben Bedingungen ein in Wasser schwer löslicher gelber Farbstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen durch Einwirkung von Nitroweinsäure auf Paraphenylhydrazinsulfosäure oder auf Phenylhydrazin.

E. P. 1887. No. 8504.

No. 45272. Kl. 22. Dr. RICHARD MEYER in REICHENBERG (BÖHMEN).

Verfahren zur Darstellung gelber und gelbrother Farbstoffe aus Benzil und den Sulfosäuren aromatischer Hydrazine.

Vom 6. März 1888 ab. *Juni 1889 erloschen.*

Ausgelegt d. 11. Juni 1888. — Ertheilt d. 26. September 1888.

Bei Einwirkung von Hydrazinsulfosäuren auf Benzil werden Verbindungen gebildet, die in Form ihrer Alkalisalze als gelbe und gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden können. Zur Darstellung dieser Farbstoffe wird Benzil (1 Molecül) und die betreffende Hydrazinmonosulfosäure (2 Molecüle) mit Wasser übergossen und das Gemisch dann so lange zum Sieden erhitzt, bis das in Wasser unlösliche Benzil verschwunden ist. Die Bildung der entstehenden Farbstoffsäuren erfolgt leicht und glatt. Einige der Farbstoffsäuren sind schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch ab. Sind sie leicht löslich, so werden sie durch Neutralisiren ihrer Lösung mit Soda in die Natriumsalze übergeführt und diese durch Aussalzen oder Eindampfen in festem Zustande gewonnen. Statt der freien Hydrazinsulfosäuren können auch deren Alkalisalze benutzt werden, in welchem Falle direct die entsprechenden Farbstoffsalze erhalten werden.

Beispiel I. Eine Mischung von zwei Theilen Phenylhydrazinsulfosäure, 1 Theil Benzil und 6 Theilen Wasser wird so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt, bis das Benzil ganz oder fast ganz verschwunden ist, die entstandene Farbstoffsäure dann mit Soda neutralisirt und der Farbstoff selbst mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen bildet derselbe ein gelbes krystallinisches Pulver. Aus heissem Wasser, in dem er leicht löslich ist, krystallisirt er in dunkelgelben Nadeln. Die entsprechende freie Säure bildet ebenfalls gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Beispiel II. Das Natriumsalz der Benzilphenylhydrazinsulfosäure erhält man direct, indem man 1 Theil Benzil mit einer wässerigen Lösung von 2,1 Theilen phenylhydrazinsulfosaurem Natron kocht, bis das Benzil verschwunden ist und aus der Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt.

Ersetzt man bei dem in diesen Beispielen beschriebenen Verfahren die Phenylhydrazinsulfosäure durch die äquivalente Menge von o-Tolylhydrazinsulfosäure, p-Tolylhydrazinsulfosäure, Xylylhydrazinsulfosäure, α-Naphtylhydrazinsulfosäure oder β-Naphtylhydrazinsulfosäure, so werden analoge Farbstoffe erhalten.

Das benzil-o-tolylhydrazinsulfosaure Natron bildet ein hochrothgelbes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Das benzil-p-tolylhydrazinsulfosaure Natron ist ein rothgelbes Pulver, das ebenfalls in Wasser leicht löslich ist.

Das benzilxylylhydrazinsulfosaure Natron ist ebenfalls rothgelb und löst sich leicht in Wasser.

Die Benzil-α-naphtylhydrazinsulfosäure krystallisirt ebenso wie die entsprechende β-Verbindung (aus Benzil und β-Naphtyl-

hydrazinsulfosäure) in kleinen, hellgelbbraunen Nädelchen; beide sind in Wasser schwer löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gelben und gelbrothen Farbstoffen, darin bestehend, dass man auf Benzil in Gegenwart von heissem Wasser eine der folgenden Hydrazinsulfosäuren einwirken lässt: Phenylhydrazinsulfosäure, o-Tolylhydrazinsulfosäure, p-Tolylhydrazinsulfosäure, Xylylhydrazinsulfosäure, β-Naphtylhydrazinsulfosäure, oder dass man bei diesem Verfahren an Stelle der freien Hydrazinsulfosäure ein Alkalisalz derselben verwendet.

Die beschriebenen Verbindungen dürften im Vergleich mit ähnlichen tartrazinartigen Farbstoffen zu farbschwach sein.

No. 46746. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN RHEINAU (BADEN).

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung aromatischer Hydrazinsulfosäuren auf Retenchinon.

Vom 9. März 1888 ab.

Vergeblich ist es bisher versucht worden, das Retenchinon mit den aromatischen Hydrazinen zu condensiren, wie auch neuere Untersuchungen von Bamberger und Kooker (Ann. d. Ch. u. Ph. 229, S. 124) lehren.

Durch dahin gehende Untersuchungen fand sich jedoch, dass der Process möglich ist, wenn man an Stelle der freien Hydrazine deren Sulfosäuren auf das Retenchinon einwirken lässt.

Die anzuwendenden Hydrazinsulfosäuren lassen sich ihrerseits leicht in bekannter Weise durch Reduction der Diazosulfosäuren mit Sulfit oder Zinnchlorür darstellen. Es gelangen unter anderen namentlich die Hydrazinsulfosäuren zur Verwendung, welche aus folgenden Verbindungen in der erwähnten Weise hervorgegangen sind, nämlich aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, Xylidinsulfosäure (vom käuflichen m-Xylidin), Cumidinsulfosäure (vom Pseudocumidin), α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure (Patent No. 22547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, Benzidinsulfosäure und Benzidindisulfosäure.

Die Gewinnung der Farbstoffe geschieht in folgender Weise:

Die erforderlichen Mengen Retenchinon und Hydrazinsulfosäure, beispielsweise 26,4 kg (1 Molecül) Retenchinon und 37,6 kg (2 Molecüle) Phenylhydrazinsulfosäure, werden in die zur Lösung der entstehenden Farbstoffe nöthige Menge Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit wird nach und nach bis zum Sieden erhitzt und so lange siedend erhalten, bis sich sowohl die Sulfosäure als auch das Chinon vollständig zu einer klaren, rothgefärbten Flüssigkeit gelöst haben. Dann wird mit Soda neutralisirt und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Die Nüance der bis jetzt durch Einwirkung der aromatischen Hydrazinsulfosäuren auf Retenchinon erhaltenen Farben liegt zwischen Orange und Blauroth. Diese Farben zeichnen sich durch grosse Echtheit aus. Es gelingt z. B. nicht, sie von der damit gefärbten Wolle durch 24stündiges Liegenlassen in einer 1 proc. Seifenlösung zu entfernen.

Einige sitzen auf Wolle sogar derartig fest, dass sie derselben weder durch kalte, noch durch siedende Sodalösung wieder entzogen werden können. Sie färben sämmtlich Wolle und Seide in saurem Bade und werden dem Färbebade sowohl durch Wolle wie durch Seide vollständig entzogen.

Patent-Anspruch:

Das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Retenchinon mit den Hydrazinen folgender Verbindungen:

1. Sulfanilsäure,
2. m-Amidobenzolsulfosäure,
3. o-Toluidin-p-sulfosäure,
4. p-Toluidin-o-sulfosäure,

5. Xylidinsulfosäure (aus käuflichem Xylidin),
6. Naphthionsäure,
7. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
8. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure,
9. Benzidinsulfondisulfosäure,
10. Benzidindisulfosäure.

A. P. 386709 (Kelbe A. to Actiengesellschaft f. chem. Ind. in Rheinau). E. P. 1888 No. 4217. Fr. P. 189451. Die Farbstoffe kommen bis jetzt nicht in den Handel. Vergl. D. R. P. 43802 S. 6. Selbst wenn Reten verhältnissmässig billig herzustellen wäre, würde die Gewinnung von Retenchinon im Grossen auf Schwierigkeiten stossen.

No. 46321. Kl. 22. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von neuen Baumwolle direct färbenden Hydrazinfarbstoffen, Dihydrazinstilbendisulfosäure und Dihydrazindiphenyldisulfosäure.

Vom 18. März 1888 ab.

Ausgelegt d. 16. September 1888. — Ertheilt d. 26. December 1888.

Die Erfindung besteht darin, dass die Hydrazine aus denjenigen Tetrazoverbindungen, welche mit Aminen und Phenolen bezw. deren Sulfosäuren und Carbonsäuren substantive Baumwollfarbstoffe liefern, mit Aldehyden und Ketonen sich zu Farbstoffen condensiren lassen, welche Wolle und ungebeizte Baumwolle direct im neutralen Glaubersalzbade färben.

Zu diesen Hydrazinen werden gerechnet die durch Reduction aus Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenolmethyläther, Tetrazodiphenoläthyläther, Tetrazostilben oder deren Sulfosäuren erhaltenen Substanzen.

Von Aldehyden oder Ketonen kommen in Betracht: Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin, Methylisatin, Phenanthrenchinon, Dioxyweinsäure bezw. Sulfosäuren dieser Körper.

Als Beispiel seien im Folgenden einige Substanzen aufgeführt, welche aus dem Hydrazin der Stilbendisulfosäure erhalten wurden.

Dieses bisher noch nicht beschriebene Hydrazin, welches die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH - C_6H_3\begin{cases} NH.NH_2 \\ SO_3H \end{cases} \\ \| \\ CH - C_6H_2\begin{cases} SO_3H \\ NH.NH_2 \end{cases} \end{array}$$

besitzt, wird in folgender Weise hergestellt:

100 kg Diamidostilbendisulfosäurepaste von 50% Trockengehalt werden in 1000 l Wasser fein vertheilt und nach Zusatz von 50 kg roher Salzsäure mit einer Auflösung von 19 kg Natriumnitrit in 80 l Wasser in die Tetrazoverbindung umgewandelt. Lässt man sodann hierzu eine Auflösung von 125 kg Zinnchlorür in 160 kg Salzsäure unter starker Abkühlung und gutem Umrühren langsam einfliessen, so geht die Umwandlung der Tetrazoverbindung allmählich vor sich und wird schliesslich nach mehrstündigem Stehen durch Aufkochen des Gemenges zu Ende geführt. Das in Wasser fast unlösliche Hydrazin wird sodann abfiltrirt, ausgewaschen und direct verwendet oder zunächst getrocknet und gepulvert.

Die Bildung der Farbstoffe aus der so erhaltenen Dihydrazinstilbendisulfosäure und Aldehyden oder Ketonen vollzieht sich am besten bei Gegenwart von Natriumacetat und geschieht in der Weise, dass man die der Theorie nach erforderlichen Mengen der beiden Componenten unter Zusatz von essigsaurem Natron in heissem Wasser auflöst. Aus der Lösung scheidet sich gewöhnlich der Farbstoff beim Erkalten in Krystallen ab. Vollständig lässt er sich meist erst mit Kochsalz niederschlagen.

Farbstoffe aus Dihydrazinstilbendisulfosäure.

30 kg Dihydrazinstilbendisulfosäure, 20 kg Benzaldehyd und 25 kg essigsaures Natron werden in 1000 l kochendem Wasser auf-

gelöst, die Lösung kurze Zeit erhitzt und mit Kochsalz versetzt, wobei sich der Farbstoff in krystallinischer Form abscheidet. Er färbt Baumwolle direct grünlich gelb.

Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiel die angegebene Menge Benzaldehyd durch 23 kg Nitrobenzaldehyd, 21,5 kg Isatin (bezw. Methylisatin) oder 16,5 kg Dioxyweinsäure, so werden Condensationsproducte erhalten, welche Baumwolle ebenfalls direct im neutralen Glaubersalzbade färben. Und zwar liefert:

m-Nitrobenzaldehyd . ein röthliches Gelb,
o- und p-Nitrobenzaldehyd . . . . . Braun,
Isatin und Methylisatin . . . . Orange,
Dioxyweinsäure . . . . Roth.

Ganz ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn in dem obigen Beispiel die daselbst angegebene Menge Benzaldehyd durch 22 kg Benzylidenaceton, 30 kg Phenanthrenchinon oder 40 kg Benzil ersetzt wird. Auch die auf diese Weise erhaltenen Substanzen färben Baumwolle direct, und zwar färbt der Farbstoff aus:

Zimmtaldehyd . . . gelb,
Benzylidenaceton . gelb,
Benzil . . . . gelb,
Phenanthrenchinon . bläulich roth.

Farbstoffe aus Dihydrazindiphenyldisulfosäure.

Die aus Benzidin durch Sulfuration hergestellte Benzidindisulfosäure liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine Tetrazodiphenyldisulfosäure, aus welcher mit Zinnchlorür eine Dihydrazindiphenyldisulfosäure entsteht. Letztere bildet in feuchtem Zustande eine gelatinöse Masse, welche durch Abpressen, Trocknen und Mahlen in ein feines Pulver übergeführt wird.

Durch Condensation dieser Säure mit m-Nitrobenzaldehyd entsteht ein Farbstoff, welcher Baumwolle im Glaubersalzbade direct gelb färbt. Zur Herstellung desselben werden 10 kg der Hydrazinsäure, 10 kg Natriumacetat und 9 kg m-Nitrobenzaldehyd mit 300 l Wasser übergossen und das Gemisch allmählich bis zum Kochen gebracht. Hierauf wird durch Zusatz von Kochsalzlösung der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Ersetzt man in diesem Verfahren die angegebene Menge m-Nitrobenzaldehyd durch dieselbe Menge p-Nitrobenzaldehyd, so entsteht ein brauner Farbstoff. Bei Anwendung von 6,3 kg Benzil oder 8 kg Zimmtaldehyd werden gelbe Farbstoffe erhalten.

Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit gegen Alkalien und Säuren aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Hydrazinfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Dihydrazinstilbendisulfosäure mit Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin, (Methylisatin), Dioxyweinsäure oder Phenanthrenchinon und die Dihydrazindiphenyldisulfosäure mit Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd oder Benzil condensirt.

Die beschriebenen Farbstoffe scheinen bisher nicht in den Handel zu kommen.

No. 54777. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffes aus Benzil.

Vom 9. December 1889 ab.
Ausgelegt d. 17. Juli 1890. — Ertheilt d. 20. November 1890.

Lässt man auf 1 Molecül Benzil 2 Molecüle der Hydrazinverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren einwirken, so entstehen Farbstoffe, welche sich wesentlich von den in dem erloschenen Patent No. 45272 beschriebenen Producten unterscheiden.

Während jene Farbstoffe, die bisher überhaupt noch keine technische Verwendung gefunden haben, nur zum Färben von Wolle

in saurem Bade geeignet sind, lassen sich die neuen Producte sowohl zum Drucken auf Baumwolle als auch zum Färben in saurem Bade sowie von mit Chrom oder Alaun vorgebeizter Wolle vorzüglich verwenden. Speciell die mit diesen Farbstoffen hergestellten Druckmuster sind von grossem technischem Werth, da sie licht-, wasch- und seifenecht sind.

Der beste Farbstoff ist das mit der Hydrazinverbindung der m-Amidobenzoësäure darstellbare Product.

Das Verfahren zur Herstellung dieses neuen Farbstoffes ist das folgende:

Eine Mischung von 3 kg m-Phenylhydrazincarbonsäure mit 2 kg Benzil wird mit 12 l Wasser und 2 kg essigsaurem Natron auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Benzil verschwunden ist, und darauf zum Kochen erhitzt. Die gebildete Farbstoffsäure, welche sich abscheidet, wird filtrirt und der Farbstoff in Pastenform verwendet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffes durch Einwirkung von 1 Molecül Benzil auf 2 Molecüle der Hydrazinverbindung der m-Amidobenzoësäure.

No. 49149. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Oxyketonfarbstoffe.

Vom 24. April 1889 ab.

Ausgelegt d. 3. Juni 1889. — Ertheilt d. 28. August 1889.

Die Farbstoffe, welche den Gegenstand der Erfindung bilden, sind Sauerstoffderivate des Aceto- oder Benzophenons bezw. deren Homologen und Substitutionsproducte.

Wesentlich für das Färbevermögen dieser Oxyketonfarbstoffe ist das Vorhandensein von mindestens zwei benachbarten Hydroxylen in ihrem aromatischen Rest.

Sauerstoffderivate der genannten Ketone sind bereits bekannt. Diese bekannten Verbindungen enthalten aber in ihrem aromatischen Rest mit wenigen Ausnahmen (Gallacetophenon, J. f. pr. Ch., 23. S. 147 und 538; Benzobrenzcatechin, Ann. 210, S. 262; Anhydropyrogallolketon, Ann. 209, S. 270) keine benachbarten Hydroxyle und sind nicht als Farbstoffe beschrieben.

Die neuen Oxyketonderivate werden nach zwei Methoden erhalten:

1. durch Condensation von fetten oder aromatischen Carbonsäuren bezw. deren Substitutionsproducten mit Pyrogallol;
2. durch Condensation mit Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure mit anderweitigen Phenolen.

Als Condensationsmittel werden zweckmässig Schwefelsäure oder Chlorzink, auch Zinntetrachlorid angewendet.

I. Trioxybenzophenon (aus Benzoësäure und Pyrogallol). 50 kg Pyrogallol werden mit 50 kg Benzoësäure bei 145° verschmolzen und unter stetigem Rühren nach und nach 150 kg Chlorzink eingetragen. Nach etwa 3 Stunden ist die Farbbildung beendet. Man erkennt das Ende der Reaction daran, dass die Lösung der Schmelze in heissem Wasser beim Erkalten keine Blättchen von Benzoësäure, sondern feine hellgelbe Nadeln ausscheidet. Die Schmelze wird alsdann in 300 l kochenden Wassers gelöst, zweckmässig unter Zusatz von Thierkohle 2 Stunden lang gekocht und filtrirt. Aus der Lösung scheidet sich der Farbstoff in Form hellgelber Nadeln aus. Die Krystalle enthalten 1 Molecül Krystallwasser und schmelzen bei 137—138°. Die zugehörige Acetylverbindung bildet weisse Tafeln, die bei 119° C. schmelzen.

Der Farbstoff löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig.

Seine Lösungen in Alkalien oder in concentrirter Schwefelsäure sind intensiv gelb gefärbt. In überschüssiger Natron- oder Kalilauge gelöst, zieht er begierig Sauerstoff aus der Luft an unter Bildung eines grünen Oxydationsproductes.

Auf mit Thonerde gebeizter Baumwolle färbt der Farbstoff goldgelbe Töne; bei Gegenwart von Kalksalzen spielt die Färbung mehr in's Orange. Der Chromlack ist braungelb, der Eisenlack dunkeloliv.

Der schönste gelbe Farblack wurde seither durch Aufdruck mit einer Mischung von essigsaurer Thonerde und Zinnsalz oder citronensaurem Zinn erhalten.

Diese gelben Färbungen stehen in Bezug auf Echtheit gegen Licht, Luft, Säuren, Alkali und Seife denen des Alizarinroths nicht nach. Durch ihre Auffindung wird eine seither sehr empfundene Lücke in der Scala der Alizarinfarben ausgefüllt.

Die nachstehend beschriebenen Farbstoffe werden in völlig gleicher Weise aus ihren Componenten erhalten.

II. Trioxymonochlorbenzophenon (aus Pyrogallol und p-Chlorbenzoësäure). Feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 154 bis 155°. Färbt wie I.

III. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Salicylsäure) bildet grünlich gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 102°; liefert einen röthlicheren Thonerdelack als I.

IV. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und m-Oxybenzoësäure) bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133° und färbt wie I.

V. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und p-Oxybenzoësäure). Gelbliche Nadeln, welche bei 200° C. noch nicht schmelzen; färbt wie I.

VI. Tetraoxyphenyltolylketon (aus Pyrogallol und m-Kresotinsäure). Lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 118—120°; ärbt wie III.

VII. Pentaoxybenzophenon (aus Pyragallol und β-Resorcylsäure), Gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168—170°; färbt wie I.

VIII. Pentaoxybenzophenon (aus Gallussäure und Resorcin). Bräunliche Nadeln; Schmelzpunkt über 200° C.; färbt grünlich gelb.

IX. Hexaoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Gallussäure). Lange, seidenglänzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 270° noch nicht schmelzen, färbt auf Thonerdebeizen ein grünlicheres Gelb als I.

Eine mit Natronlauge versetzte wässerige Lösung des Farbstoffes zieht begierig Sauerstoff aus der Luft an und färbt sich dabei dunkelbraun, während sie anfänglich rein gelb gefärbt war.

X. Hexaoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Pyrogallolcarbonsäure). Lange gelbe Nadeln, die bei 238° C. schmelzen; färbt ähnlich wie IX. Die Lösung des Farbstoffes in wässeriger überschüssiger Natronlauge verändert sich nicht an der Luft, sondern behält ihre rein gelbe Farbe bei.

XI. Trioxyäthylphenylketon (aus Pyrogallol und Propionsäure) krystallisirt in gelblichen Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 75° C. den Schmelzpunkt 127° C. zeigen, während die lufttrockene Substanz bei 80° anfängt, Wasser zu verlieren, und dann bei ca. 120° schmilzt.

Dieser, sowie die übrigen aus Pyrogallol und fetten Carbonsäuren erhaltenen Farbstoffe geben auf Thonerdebeizen weit grünere Nüancen und sind bedeutend weniger farbkräftig als die entsprechenden Verbindungen aromatischer Carbonsäuren.

XII. Trioxypropylphenylketon (aus Pyrogallol und Normal-Buttersäure) krystallisirt in gelblichen Nadeln, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 100° C. zeigen, während die lufttrockene Substanz bei 70° anfängt Wasser zu verlieren und bei 76 bis 80° völlig schmilzt; färbt wie XI.

XIII. Trioxybutylphenylketon (aus Pyrogallol und Valeriansäure) krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° C.; färbt wie XI.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Oxyketonfarbstoffen (Sauerstoffderivaten des Aceto- oder Benzophenons bezw. deren Homologen und Substitutionsproducten), darin bestehend, dass entweder Pyrogallol mit Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure, p-Chlorbenzoësäure, Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure, p-Oxybenzoësäure, m-Kresotinsäure, β-Resorcylsäure, Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure oder Resorcin mit Gallussäure zu

gleichen Molecülen unter Anwendung von Condensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure, Tetrachlorzinn), durch Erhitzen condensirt werden.

Fr. P. 198281. E. P. 1889 No. 8373, 9427, 9428. A. P. 415088 (R. Bohn A. to Badische Anilin- & Sodafabrik).

Im Handel Alizaringelb A (Trioxybenzophenon, Benzoylpyrogallol) und Alizaringelb G (Gallacetophenon).

No. 50450. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Oxyketonfarbstoffe.

Zusatz zu No. 49149.

Vom 28. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 5. August 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Nach der in der Patentschrift No. 49149 angegebenen Methode sind noch folgende Oxyketonfarbstoffe erhalten worden.

I. Trioxyphenyltoluylketon aus Pyrogallol und α-Toluylsäure.

Dieser Farbstoff bildet lange gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142° C. und färbt wie das im Hauptpatent beschriebene Trioxybenzophenon.

II. Tetraoxyphenylnaphtylketon aus α-Naphtol und Gallussäure.

Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben grünen Prismen und schmilzt noch nicht bei 200° C.; sie färbt Baumwolle grünstichig gelb und giebt auf braungebeizter Wolle schöne braungelbe Nüancen:

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Beizen färbenden Oxyketonfarbstoffen, darin bestehend, dass einerseits Pyrogallol mit α-Toluylsäure (an Stelle der im Patentanspruch des Hauptpatents genannten Carbonsäuren) und andererseits α-Naphtol (an Stelle des in jenem Patentanspruch genannten Resorcins) mit Gallussäure zu gleichen Molecülen unter Anwendung von Condensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure, Tetrachlorzinn) durch Erhitzen condensirt werden.

No. 50451. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Oxyketonfarbstoffe.

Zweiter Zusatz zu No. 49149.

Vom 28. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 5. August 1889. — Ertheilt d. 11. December 1889.

Statt der in dem Verfahren des Hauptpatentes angewendeten freien Carbonsäuren können auch deren Chloride bezw. Anhydride verwendet werden, und zwar nicht nur für die Darstellung der in dem oben angeführten Patent, sondern auch für die in dem Zusatzpatent No. 50450 beschriebenen Oxyketonfarbstoffe.

Um z. B. das im Patent No. 49149 unter I. beschriebene Trioxybenzophenon aus Benzoylchlorid und Pyrolgallol darzustellen, verfährt man wie folgt:

50 kg Pyrogallol werden langsam bei 80° in 55 kg Benzoylchlorid eingetragen. Nach Beendigung der anfangs ziemlich stürmischen Salzsäureentwickelung werden 100 kg Chlorzink zugegeben und unter beständigem Rühren die Temperatur während 2—3 Stunden auf 140° gehalten. Die Schmelze wird dann in 300 l Wasser gelöst, mit Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in feinen Nadeln ab.

Bei Anwendung von Benzoësäureanhydrid zur Darstellung desselben Farbstoffs wird folgendermassen verfahren:

50 kg Pyrogallol und 50 kg Benzoësäureanhydrid werden bei 145° mit 100 kg Chlorzink unter stetigem Rühren während ca. 3 Stunden verschmolzen, die Schmelze wird dann, wie oben angegeben, weiter verarbeitet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Beizen färbenden Oxyketonfarbstoffen, darin bestehend, dass Pyrogallol entweder mit Propionylchlorid, Normalbutyrylchlorid, Valerylchlorid, Benzoylchlorid, Parachlorbenzoylchlorid, Salicylchlorid oder mit Propionsäureanhydrid, Normalbuttersäureanhydrid, Valeriansäureanhydrid. Benzoësäureanhydrid (an Stelle der entsprechenden, im Patentanspruch des Hauptpatentes genannten Carbonsäuren) bezw. mit α-Toluylsäurechlorid (an Stelle der im Patentanspruch des ersten Zusatzpatentes genannten α-Toluylsäure) zu gleichen Molecülen unter Anwendung von Condensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure, Tetrachlorzinn) durch Erhitzen condensirt wird.

No. 50238. Kl. 8. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RHEIN.

Verfahren zum Färben und Drucken mit Gallacetophenon.

Vom 28. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 15. Juli 1889. — Ertheilt d. 20. November 1889.

In dem der Patentinhaberin ertheilten Patent No. 49149, Klasse 22, vom 24. April 1889 auf ein Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Oxyketonfarbstoffe ist dargelegt, dass Oxyketone, welche mindestens zwei benachbarte Hydroxylgruppen in ihrem aromatischen Rest enthalten, beizenfärbende Farbstoffe sind, welche sich wie die Alizarinfarbstoffe auf der Faser fixiren lassen.

Dieselbe Eigenschaft zeigt auch das von Nencki und Sieber (s. Journal für praktische Chemie, Bd. 23, S. 147 und 538) im Jahre 1881 dargestellte, derselben Körperklasse angehörende Gallacetophenon. Dasselbe ist aber bis jetzt nicht als Farbstoff erkannt worden.

Die neue Erfindung besteht nun darin, dass die Patentinhaberin das Gallacetophenon durch Ermittelung geeigneter Färb- und Druckmethoden als Farbstoff praktisch verwendbar gemacht hat.

Gallacetophenon giebt mit Thonerde- oder Zinnbeize grünstichig gelbe, mit Chrombeize braungelbe und mit Eisenbeize schwarze Nüancen. Ein Zusatz von Kalksalzen zum Färbebad oder zur Druckfarbe bei Anwendung der Thonerdebeize ist für die Entwickelung der Farbe vortheilhaft.

Zum Färben von Gallacetophenon mit Thonerdebeize auf Baumwolle benutzt man am besten Türkischrothstoff und färbt kochend 2 Stunden unter Zusatz von essigsaurem Kalk.

Zum Aufdruck auf Baumwolle bereitet man für die nächstehenden Nüancen folgende Druckfarben:

I. für Gelb:

37,5 kg Gallacetophenon, 10 %,
15,0 l Rhodanaluminium 19° B. (spec. Gew. 1,149),
7,5 l essigsauren Kalk 10° B. (spec. Gew. 1,073),
7,5 l Essigsäure 6° B. (spec. Gew. 1043),
32,5 kg Verdickung
(ca. 100,0 kg);

II. für Gelbbraun:

37,5 kg Gallacetophenon 10 %,
15,0 l Rhodanchrom 24° B. (spec. Gew. 1,196),
7,5 l Essigsäure 6° B. (spec. Gew. 1,043),
40,0 kg Verdickung

(ca. 100,0 kg);

III. für Schwarz:

37,5 kg Gallacetophenon 10 %,
15,0 l essigsaures Eisen 15° B. (spec. Gew. 1,114),
7,5 l Essigsäure 6° B. (spec. Gew. 1,043),
40,0 kg Verdickung

(ca. 100,0 kg).

Das weitere Druckverfahren ist bezüglich des Aufdrucks und Dämpfens, Waschens und Seifens dem der Alizarinfarbstoffe durchaus ähnlich; die bedruckten Stoffe werden getrocknet, mit oder ohne Druck gedämpft und dann in üblicher Weise gewaschen und geseift.

Auch auf Wolle und Seide lassen sich nach den bekannten Methoden mit Gallacetophenon gelbe bis schwarze Töne erzielen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken und Färben mit Gallacetophenon, darin bestehend, dass man diese Verbindung wie Alizarinfarbstoffe mit Thonerde-, Chrom-, Zinn-, Kalk- und Eisenbeizen auf Baumwolle, Wolle oder Seide färbt oder druckt.

Fr. P. 198866.

No. 54661. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung von Trioxybenzophenon.

Vom 6. Mai 1890 ab.

Ausgelegt d. 14. Juli 1890. — Ertheilt d. 29. October 1890.

Die seitherigen Beobachtungen haben ergeben, dass sich Pyrogallol mit Benzotrichlorid zu einem beizenfärbenden violetten Farbstoff condensirt. Um einer Zersetzung des Benzotrichlorids vorzubeugen, hat man seither nur mit nichtwasserhaltigen und nicht wasserabspaltenden Lösungsmitteln gearbeitet.

Führt man hingegen die Condensation in wasserhaltigen oder wasserabspaltenden Lösungsmitteln aus, so nimmt die Reaction einen ganz anderen Verlauf, indem sich das im Patent No. 49149 beschriebene Trioxybenzophenon bildet.

Um auf diese Weise Trioxybenzophenon darzustellen, verfährt man z. B. wie folgt:

20 kg Pyrogallol werden in 40 kg Aethylalkohol (90 %) gelöst und diese Lösung zum Sieden erhitzt. Alsdann werden langsam 40 kg Benzotrichlorid eingetragen; es tritt dabei unter Rothfärbung der Lösung eine kräftige Reaction ein, nach deren Beendigung man das Reactionsproduct in 3000 l kochendes Wasser giesst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus derselben das Trioxybenzophenon in Form gelber Krystalle aus. Es besitzt die im Patent No. 49149 angegebenen Eigenschaften. Bei der Condensation kann man den Alkohol durch Wasser oder andere wasserhaltige oder wasserabspaltende Lösungsmittel ersetzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Trioxybenzophenon, darin bestehend, dass Pyrogallol in wässerigen, alkoholischen, essigsauren oder anderen wasserhaltigen oder wasserabspaltenden Lösungsmitteln mit Benzotrichlorid condensirt wird.

No. 52927. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Farbstoffe des Dioxy-β-methylcumarins.

Vom 30. November 1889 ab.

Ausgelegt d. 6. März 1890. — Ertheilt d. 25. Juni 1890.

Die Erfindung betrifft die Darstellung gelber Farbstoffe aus dem Condensationsproduct von Pyrogallol mit Acetessigäther, dem von Wittenberg (J. f. pr. Ch. [2] 26 S. 68) entdeckten und von Pechmann und Duisberg (Ber. XVI, S. 2127) bezüglich seiner Constitution aufgeklärten Dioxy-β-methylcumarinsäureanhydrid.

Dieser Körper zeigt schon an und für sich ausgeprägten Farbstoffcharakter, wie aus der Stellung der beiden in ihm enthaltenen Hydroxyle zu erwarten ist, doch zieht er, in der üblichen Weise, d. h. in schwach saurem Bade gefärbt, nur schlecht auf. Bessere Resultate erhält man beim Färben von chromirter Wolle in neutralem Bade unter Zusatz von Kreide, doch wird auch in diesem Falle das Bad nur theilweise ausgezogen.

Diesen Uebelstand kann man vollständig dadurch beseitigen, dass man in das Molecül des Dioxy-β-methylcumarins saure Gruppen einführt; in dieser Richtung gab bisher die besten Resultate die Einführung von 1 bezw. 2 Atomen Chlor und Brom. Die so erhaltenen Producte lassen sich auf Wolle ganz nach Art der Alizarinfarbstoffe färben, das Färbebad wird vollständig ausgezogen.

Darstellung des zweifach bromirten Productes.

50 kg fein gepulvertes Dioxy-β-methylcumarinsäureanhydrid werden in 200 kg Alkohol suspendirt und unter Umrühren 83 kg Brom allmählich zufliessen gelassen. Die Masse erwärmt sich und erstarrt, nachdem ungefähr die Hälfte Brom eingetragen ist, zu einem dicken Brei.

Ist alles Brom zugegeben, so erwärmt man ca. 1 Stunde auf 60°, giesst die Masse in 1500 l kaltes Wasser und filtrirt nach einigem Stehen das abgeschiedene Dibromproduct ab. Dasselbe wird durch Lösen in Alkali, Wiederausfällen mit Säure und Abfiltriren in die geeignete Pastenform gebracht, welche von fast weisser Farbe ist.

In Wasser ist der Farbstoff schwer löslich, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol, Eisessig u. s. w. In Natronlauge löst er sich mit intensiv rothgelber Farbe, durch überschüssige Lauge entsteht eine gelbe Fällung.

Auf mit Chrom vorgebeizter Wolle giebt der Farbstoff nach Art der Alizarinfarbstoffe gefärbt, lebhaft grünlich gelbe Färbungen, welche durchaus lichtecht sind und namentlich durch absolute Walkechtheit sich auszeichnen.

Darstellung des zweifach chlorirten Productes.

10 kg Dioxymethylcumarinsäureanhydrid werden in 60 kg Eisessig suspendirt und in die Mischung 4 kg Chlor eingeleitet. Die Chlorirung findet unter den nämlichen Erscheinungen wie bei der Bromirung statt. Zum Schluss erwärmt man auf 60—70°, giesst in Wasser und filtrirt ab.

Das vorliegende Verfahren zur Darstellung der chlorirten und bromirten Dioxy-β-methylcumarine kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man nicht die freien Halogene, sondern dieselben, z. B. in Form ihrer sauerstoffhaltigen Salze, wie unterchlorige Säure, unterbromige Säure in Gegenwart von Salzsäure etc. zur Einwirkung gelangen lässt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender gelber Farbstoffe des Dioxy-β-methylcumarins, darin bestehend, dass man auf Dioxy-β-methylcumarinsäureanhydrid Brom oder Chlor einwirken lässt.

E. P. 1890 No. 8411. Dioxymethylcumarinbromid kommt unter der Bezeichnung Anthracengelb in den Handel. Es färbt auf Beizen in sehr lichtechten gelben Nüancen.

PATENTANMELDUNG F. 4425. Kl. 8. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zum Färben und Drucken mit Dinaphtyldichinhydron und verwandten Stoffen.

Vom 30. December 1889. — Ausgelegt d. 27. Januar 1890. *Februar 1891 versagt.*

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben und Drucken von animalichen und vegetabilischen Fasern mit Dinaphtyldichinhydron, β - Naphtochinon, Tetraoxydinaphtyl, darin bestehend, dass man mit diesen Körpern animalische oder vegetabilische Fasern nach Art der Alizarinfarbstoffe mit Chrombeizen färbt und druckt.

E. P. 1889 No. 18073. Fr. P. 201762. Aus der Fähigkeit des Dinaphtyldichinhydrons Beizen anzufärben (Chrombeize in der Nüance des Anthracenbrauns, Anthragallols) geht mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Verbindung die unsymmetrische Formel $C_{10}H_5O_2 - C_{10}H_5(OH)_2$ hervor. Sie entsteht bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf β-Naphtochinon.

Der Farbstoff scheint bisher nicht in den Handel zu kommen.

No. 44268. Kl. 22. Dr. Phil. LUDWIG REESE in LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung von Phtalimidblau.

Vom 25. August 1887. *October 1888 erloschen*

Die Herstellung des Farbstoffes geschieht im Wesentlichen durch Condensation von Phtalimid und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch ein neuer Körper, genannt „Resorcinphtalimidinsulfosäure" entsteht, dessen Salze die Eigenschaft besitzen, sich mit Fasern jeder Art innig zu verbinden und zur Violett- und Blaufärbung verwendet zu werden.

Das besondere Verfahren zur Herstellung des neuen Körpers der Resorcinphtalimidinsulfosäure besteht in Folgendem: Phtalimid (1 Molecül) und Resorcin (2 Molecüle) werden gut gemengt, mit ungefähr dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure durchgerührt und die sich schnell grünlich schwarzfärbende Masse unter stetem Umrühren kurze Zeit auf 100° erhitzt, bis sie homogen und dünnflüssig geworden ist. Die erkaltete Schmelze wird zur Entfernung überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser durchgerührt, in welchem die Resorcinphtalimidinsulfosäure unlöslich ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes, darin bestehend, dass Phtalimid und Resorcin durch concentrirte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel condensirt werden und hierdurch die Resorcinphtalimidinsulfosäure entsteht, deren Salze zur Färbung Verwendung finden.

No. 48802. Kl. 22. CARL BENNERT in HEBBURN-ON-TYNE (ENGLAND).

Verfahren zur Darstellung eines grünen schwefelhaltigen Farbkörpers aus α-Nitronaphtalin.

Vom 23. October 1888 ab. *März 1890 erloschen.*

In der Monographie „Das Naphtalin und seine Derivate" von M. Ballò, Braunschweig 1870, S. 24, findet sich die Bemerkung, dass Schwefel beim Erwärmen auf α-Nitronaphtalin

einwirkt; über die Art und Weise der Einwirkung, sowie über die Reactionsproducte ist nichts bekannt.

Wird α-Nitronaphtalin mit Schwefel gemischt und auf ungefähr 190° C. erhitzt, so beginnt eine Einwirkung, welche mit steigender Temperatur heftiger wird. Unter Entweichen von Schwefeldioxyd hinterbleibt schliesslich eine dunkel gefärbte Schmelze, welche sich theilweise in Schwefelkohlenstoff mit dunkelgrüner Farbe löst und aus einem Gemenge eines schwefelhaltigen grünen und eines blauen Farbkörpers, so wie einer Menge von Nebenproducten zusammengesetzt ist.

Die Ausführung des Verfahrens zur Gewinnung des dabei entstehenden und hier als Hauptproduct der Reaction anzusprechenden grünen Farbkörpers in genügend reinem Zustande geschieht in folgender Weise:

200 Theile α-Nitronaphtalin werden auf ungefähr 200—220° C. erhitzt und dann langsam innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen unter stetem Umrühren 45 Theile fein zerkleinerter Schwefel in Portionen zugefügt. Die Reaction beginnt sofort und entwickelt beträchtliche Wärme. Man hat daher beim Eintragen des Schwefels darauf zu achten, dass jede Portion möglichst verbraucht ist, ehe man eine neue zufügt, damit die Temperatur nicht plötzlich in nicht zu regulirender Weise steigt.

Es ist gut, so wenig wie möglich äussere Hitze zuzuführen und so viel wie möglich die Reactionswärme zum Innehalten der angegebenen Temperatur zu benutzen. Zweckmässig verarbeitet man Partien von je 50 kg α-Nitronaphtalin in geräumigen eingemauerten Gefässen.

Der Schmelze entweichen Ströme von Gas, besonders Schwefeldioxyd; sie wird dickflüssig und bald nach Eintragen der letzten Portion Schwefel so steif, dass das Umrühren schwierig wird. Man lässt die Schmelze erkalten; dieselbe bildet eine glänzende Masse von porösem Aussehen und ist hart und brüchig und lässt sich leicht pulvern.

Zur Gewinnung des grünen Farbkörpers wird die feingepulverte Rohschmelze mit heissem Aceton behandelt, um nicht in Reaction getretenes α - Nitronaphtalin und Schwefel, sowie eine Menge brauner schmieriger Nebenproducte zu entfernen; gleichzeitig löst das Aceton auch einen grossen Theil des blauen Farbkörpers.

Man bedient sich zu dieser Reinigung zweckmässig eines continuirlichen Extractionsapparates und extrahirt 24 Stunden lang, indem man Sorge trägt, das Extractionsmittel möglichst heiss und in reichlichem continuirlichen Strom anzuwenden; geschieht das nicht, so bleibt die Extraction zu unvollständig und man erhält ein stark verunreinigtes Product.

Zweckmässig bearbeitet man je 250 kg Rohschmelze in einer Operation.

Nach der Behandlung mit Aceton wird die Rohschmelze zur Gewinnung des grünen Farbkörpers mit Schwefelkohlenstoff behandelt, in welchem sich derselbe mit grüner Farbe löst.

Auch diese Operation wird in einem der für solche Operationen und diese Extractionsflüssigkeit bekannten continuirlichen Extractionsapparate vorgenommen und 24 Stunden fortgeführt, sowie das Extractionsmittel möglichst heiss und in reichlichem continuirlichem Strom angewendet.

Als Rückstand erhält man ein schwarz und stumpf aussehendes Pulver, ohne hervorzuhebende Eigenschaften, in welchem ausser einem Rest des grünen Farbkörpers auch eine Menge des bei der Acetonbehandlung nicht gelösten Restes des blauen Farbkörpers zurückbleibt, da dieser in Schwefelkohlenstoff weniger löslich ist als der grüne Farbkörper.

Der grüne Farbkörper wird bereits im Extractionsapparat möglichst von Schwefelkohlenstoff befreit; der letzte Rest desselben wird abgetrieben, indem man die Masse unter kräftigem Rühren längere Zeit auf 140° C. erhitzt; es hinterbleibt dann eine brüchige, dunkelglänzende Masse, welche gepulvert ein schön dunkelgrünes Pulver darstellt.

Der erhaltene grüne Farbkörper (Naphtylthiazin genannt) ist schwefelhaltig, in Aethylalkohol unlöslich, in Schwefelkohlenstoff löslich.

Seine Eigenschaften gestatten nicht, ihn chemisch schärfer zu charakterisiren; zugleich wird seine Reindarstellung durch die Natur der Nebenproducte sehr erschwert. Indess gelingt es, in der beschriebenen Weise ein genügend reines Product zu erzielen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines grünen Farbkörpers, darin bestehend, dass man Schwefel in der Wärme auf α-Nitronaphtalin einwirken lässt, die erhaltene Rohschmelze durch Behandlung mit heissem Aceton reinigt und aus dem Rückstand den grünen Farbkörper mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme extrahirt.

Fr. P. 193647.

No. 49966. Kl. 22. CARL BENNERT in HEBBURN-ON-TYNE (ENGLAND).

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen grünen Farbstoffes aus dem Farbkörper des Patents No. 48802.

Zusatz zu No. 48802.

Vom 23. October 1888 ab. *März 1890 erloschen.*

In der Patentschrift No. 48802 ist ein Verfahren zur Darstellung eines neuen schwefelhaltigen grünen organischen Farbkörpers, genannt „Naphtylthiazin" beschrieben, welchen man durch Einwirkung von Schwefel auf α-Nitronaphtalin erhält.

Um diesen Farbkörper in eine zum Färben und Drucken taugliche Form zu bringen, wird derselbe mit geeigneten sulfurirenden Mitteln behandelt und in Naphtylthiazinsulfosäuren übergeführt. Die so erhaltenen Naphtylthiazinsulfosäuren sind in Wasser oder Alkali löslich und färben Wolle in saurem Bade olivgrün. Die Farbe zeichnet sich durch Lichtechtheit und nach dem Dämpfen auch durch grosse Seifenechtheit aus.

Beispiel: 1 Gewichtstheil Naphtylthiazin wird in 4 Gewichtstheilen Schwefelsäure, welche ungefähr 20 % Schwefeltrioxyd enthält, gelöst und langsam auf 40° C. erwärmt.

Nach einiger Zeit ist die Sulfurirung beendet, was man leicht durch Auflösen einer Probe in möglichst wenig verdünnter Alkalilösung erkennt.

Das Sulfurirungsgemisch wird dann in ungefähr 5 Volumtheile Wasser gegossen und das so ausgeschiedene Rohproduct abfiltrirt. Die so erhaltene Sulfosäure ist in kaltem Wasser leicht löslich, wenig löslich jedoch in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Durch Lösen in verdünntem Alkali und Fällen mit Kochsalz wird sie gereinigt, die Fällung wird dabei am besten in der Siedehitze ausgeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen grünen Farbstoffes aus dem nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhaltenen Farbkörper durch Sulfuriren des letzteren.

No. 45887. Kl. 22. CARL BENNERT in HEBBURN-ON-TYNE (ENGLAND).

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen blauen organischen Farbkörpern durch Einwirkung von Schwefeldioxyd oder von schwefliger Säure auf aromatische Amine oder Gemische derselben bei höherer Temperatur mit oder ohne Zusatz von Nitro- oder Azoverbindungen.

Vom 30. Juli 1887 ab. *December 1890 erloschen.*

Ausgelegt d. 5. August 1888. — Ertheilt d. 14. November 1888.

Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Darstellung einer neuen Gruppe von schwefelhaltigen organischen Farbkörpern, „Thiamine" genannt, aus aro-

matischen Aminen. Dieselben entstehen bei Reactionen zwischen der Schwefeldioxyd-(Schwefligsäure-) Gruppe und einem aromatischen Amin oder einem Gemisch mehrerer aromatischer Amine, und zwar jedesmal dann, wenn man auf diese die Schwefeldioxydgruppe bei höherer Temperatur in geschlossenem Gefäss einwirken lässt.

Sowohl das Schwofeldioxyd wie die schweflige Säure, welche aus den schwefligsauren Salzen der Amine („Aminsulfite") oder den Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd („Sulfitamine", s. Schiff, Ann. d. Ch. u. Ph. 140, S. 125 und 126), oder aus Gemischen von Aminsalzen mit schwefligsauren Salzen unter den angegebenen Reactionsbedingungen in Freiheit gesetzt werden, liefern mit den Aminen die Thiamine.

Ebenso erhält man dieselben, wenn das Schwefeldioxyd oder die schweflige Säure den Aminen mechanisch beigemengt oder wenn Schwefeldioxyd in die erhitzten Amine unter Druck eingeleitet wird.

Die für die Reaction geeignetste Temperatur ist etwa 240–300° C. In Gegenwart Wasser entziehender Mittel, wie geschmolzenen Chlorcalciums, lässt sich die Reaction auch bei niedrigeren Temperaturen, und zwar herunter bis zu 200° C. bewirken.

Die Thiamine bilden mehr oder weniger stark, zumeist blau gefärbte Körper. Sie besitzen die ganz charakteristische Eigenschaft, in weitaus den meisten Lösungsmitteln unlöslich zu sein. Dem äusseren Habitus nach bilden sie eine amorphe Schmelze.

Man befreit die rohe Schmelze von den meisten Beiproducten, indem man sie in angesäuertem Wasser auskocht, die abfiltrirten Farbkörper in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte löst und aus dieser Lösung durch Eingiessen derselben in Wasser wieder abscheidet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Ausführung des Verfahrens auf die einfachste Weise, d. h. mit einem „Sulfitamin" erläutern.

Beispiele.

I. Sulfitanilin (siehe die obige Erklärung der Sulfitamine) wird in einem geschlossenen Gefäss mit oder ohne Bewegung äusserst langsam bis auf ungefähr 250° C. erhitzt. Der Druck im Gefäss steigt gewöhnlich auf 30—40 Atmosphären, entsprechend der angewendeten Substanzmenge, und wird schliesslich bei der Dampfspannung des Reactionsgemisches stabil. Nachdem der Druck stabil geworden, setzt man das Erhitzen noch einige Stunden fort; im Ganzen erfordert die Operation ungefähr 10 Stunden. Diese Zeit, sowie der Druck hängen jedoch vollständig von der Menge und den Nebenumständen ab. Man hat während der Operation streng darauf zu achten, dass die Manometerverbindung sich nicht durch sublimirende Körper verstopft.

Die Reactionsmasse wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht und das abfiltrirte Product zur weiteren Reinigung in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und durch Eingiessen der Lösung in Wasser wieder abgeschieden, welches Verfahren das Product in genügender Reinheit liefert.

II. Sulfitanilin wird mit einem Molecül Anilin, wie im Beispiel I. beschrieben, erhitzt und das Reactionsproduct zweckmässig wie dort behandelt.

III. Sulfitanilin wird mit zwei oder mehr Molecülen Anilin wie im Beispiel I. erhitzt, und auch mit dem Reactionsproduct wie dort verfahren; etwaiger Ueberschuss von Anilin wird vortheilhaft mit Wasserdampf abgeblasen.

Erfinder liess ferner das Schwefeldioxyd, wie auch die schweflige Säure unter den in diesen Beispielen beschriebenen Bedingungen auf eines der nachbenannten aromatischen Amine oder Gemische mehrerer derselben einwirken: Anilin, p-Amidophenylsulfosäure, m-Nitranilin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, o-Amidophenol, p-Amidophenol, m-Amidobenzoësäure, α-Naphtylamin, Amidoazobenzol.

Die Ausbeute an Thiamin erscheint meist umgekehrt proportional dem Auftreten von ungefärbten Nebenproducten. Die Bildung der letzteren lässt sich dadurch beschränken, dass man zum Reactionsgemisch noch Nitro-, Azo-, Azoxy- oder Hydrazoverbindungen der aromatischen Amine zusetzt. Die Zufügung der Nitroverbindungen kann entweder gleich zu Anfang geschehen oder während einer Unterbrechung des Processes. Die Verbindungen der übrigen Gruppen werden von Anfang an zugesetzt.

IV. 5 Gewichtsth. Sulfitanilin, 3 Ge-

wichtsth. Anilin, 2 Gewichtsth. Nitrobenzol werden wie in Beispiel I. erhitzt und das Reactionsproduct wird ebenso behandelt.

V. 5 Gewichtsth. Sulfitanilin, 3 Gewichtsth. Anilin werden wie unter I. erhitzt. Man unterbricht jedoch die Operation nach einiger Zeit, setzt 2 Gewichtsth. Nitrobenzol hinzu und setzt das Erhitzen fort. Das Reactionsproduct wird zweckmässig wie unter I. von den Beiproducten befreit.

VI. 5 Gewichtsth. Sulfitanilin, 1,5 Gewichtsth. Anilin, 3 Gewichtsth. Azoxybenzol.

VII. 1 Gewichtsth. Sulfitanilin, 1 Gewichtsth. Azobenzol.

VIII. 1 Gewichtsth. Sulfitanilin, 1 Gewichtsth. Hydrazobenzol werden wie in I. erhitzt; das Reactionsproduct erleidet zweckmässig dieselbe Reinigung.

Mit den übrigen genannten aromatischen Aminen und Gemischen mehrerer derselben wurden als Zusätze nach der in IV. und V. angegebenen Weise Nitrobenzol, o-Nitrophenol, p-Nitrophenol, m-Nitrobenzoësäure und α-Nitronaphtalin, und nach VI., VII. und VIII. Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, p-Oxyazobenzol und p-Dioxyazobenzol (symm.) angewendet.

Zur Ausführung des Verfahrens durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die erhitzten Amine unter Druck verfährt man auf folgende Weise:

IX. 25 Gewichtsth. Anilin, 45 Gewichtsth. Azobenzol werden in einem geschlossenen Gefäss, welches mit einem zweiten geschlossenen Gefäss derart in Verbindung steht, dass dasselbe regulirt und abgestellt werden kann, erhitzt. Bei 205° C. beginnt man dann aus dem zweiten Gefäss 1 Molecül Schwefeldioxyd unter einem Druck von 25—35 Atmosphären langsam in das geschmolzene Gemisch einzuleiten. Die Temperatur im Reactionsgefäss steigt dabei und wird zweckmässig auf 205° C. gehalten. Nachdem alles Schwefeldioxyd eingeleitet ist, was ungefähr 8 Stunden dauert, wird die Verbindung der beiden Gefässe abgestellt und das Reactionsgemisch noch 2 Stunden lang auf ungefähr 245—250° C. erhitzt. Das Reactionsproduct wird wie in Beispiel I. behandelt.

Zur Ausführung des Verfahrens unter Anwendung von Gemischen aus Aminsalzen und schwefligsauren Salzen verfährt man nach folgenden Beispielen:

X. 20 Gewichtsth. salzsaures p-Phenylendiamin, 14,6 Gewichtsth. wasserfreies schwefligsaures Natron, 35,5 Gewichtsth. p-Phenylendiamin werden wie unter I. auf 240° C. erhitzt und das Reactionsproduct wie dort angegeben behandelt.

XI. 24 Gewichtsth. salzsaure m-Amidobenzoësäure, 17,5 Gewichtsth. wasserfreies schwefligsaures Natron, 54 Gewichtsth. m-Amidobenzoësäure, 23 Gewichtsth. m-Nitrobenzoësäure werden wie unter I. auf 245° C. erhitzt und das Reactionsproduct wie dort angegeben behandelt.

XII. 20 Gewichtsth. p-Amidophenylsulfosäure, 18 Gewichtsth. Sulfitanilin, 11 Gewichtsth. Anilin werden zusammen in einem geschlossenen Gefäss vorsichtig auf 245° erhitzt. Zeit ungefähr 6 Stunden.

In den folgenden Beispielen ist die Behandlung stets wie in No. XII., nur in der Temperatur finden sich geringe Abweichungen.

XIII. 20 Gewichtsth. salzsaures m-Nitranilin, 17,5 Gewichtsth. wasserfreies schwefligsaures Natron, 45 Gewichtsth. Nitranilin, Temperatur 255°.

XIV. 20 Gewichtsth. salzsaures m-Phenylendiamin, 14,6 Gewichtsth. wasserfreies schwefligsaures Natron, 35,5 Gewichtsth. m-Phenylendiamin, Temperatur 240—245°.

XV. 20 Gewichtsth. salzsaures p-Phenylendiamin, 14,6 Gewichtsth. wasserfreies schwefligsaures Natron, 35,5 Gewichtsth. p-Phenylendiamin, Temperatur 240°.

XVI. 20 Gewichtsth. salsaures o-Amidophenol, 17,5 Gewichtsth. wasserfreies schwefligsaures Natron, 45 Gewichtsth. o-Amidophenol, 18 Gewichtsth. Nitrophenol, Temperatur 245°.

XVII. 20 Gewichtsth. salzsaures p-Amidophenol, 17,5 Gewichtsth. wasserfreies schwefligsaures Natron, 45 Gewichtsth. p-Amidophenol, 18 Gewichtsth. p-Nitrophenol, Temperatur 240°.

XVIII. 20 Gewichtsth. α-Sulfitnaphtylamin, 16 Gewichtsth. α-Naphtylamin, Temperatur 250°.

XIX. 20 Gewichtsth. Sulfitamidoazobenzol, 30 Gewichtsth. Amidoazobenzol, Temperatur 230°.

XX. 24 Gewichtsth. Sulfitanilin, 28 Gewichtsth. Anilin, 10 Gewichtsth. o-Nitrophenol, Temperatur 245°.

XXI. 24 Gewichtsth. Sulfitanilin, 28 Gewichtsth. Anilin, 10 Gewichtsth. p-Nitrophenol Temperatur 245°.

XXII. 24 Gewichtsth. Sulfitanilin, 28 Gewichtsth. Anilin, 14 Gewichtsth. m-Nitrobenzoësaure, Temperatur 245°.

XXIII. 28,8 Gewichtsth. α-Sulfitnaphtylamin, 20 Gewichtsth. α-Naphtylamin, 12 Gewichtsth. α-Nitronaphtalin, Temperatur 250°.

XXIV. 20 Gewichtsth. Sulfitanilin, 26 Gewichtsth. p-Oxyazobenzol, Temperatur 245°

XXV. 20 Gewichtsth. Sulfitanilin, 28 Gewichtsth. symmetrisches Dioxyazobenzol, Temperatur 245°.

Die Aufarbeitung der Producte geschah genau so, wie oben angegeben worden ist. Nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure wurden dieselben gewaschen, getrocknet und gepulvert.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen organischen Farbkörpern durch Einwirkung entweder von Schwefeldioxyd oder von schwefliger Säure auf eines der nachfolgenden aromatischen Amine oder Gemische mehrerer derselben: Anilin (Beispiel I.), p-Amidophenylsulfosäure (XII.), m-Nitranilin (XIII.), m-Phenylendiamin (XIV.), p-Phenylendiamin (XV.), o-Amidophenol (XVI.), p-Amidophenol (XVII.), m-Amidobenzoësäure (XI.), α-Naphtylamin (XVIII.), Amidoazobenzol (XIX.), bei höherer Temperatur in geschlossenem Gefäss mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln.
2. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren der Zusatz der folgenden Nitroverbindungen: Nitrobenzol (Beispiel IV.), o-Nitrophenol (XX.), p-Nitrophenol (XXI.), m-Nitrobenzoësäure (XXII.), α-Nitronaphtalin (XXIII.), bei Beginn oder während einer Unterbrechung des Processes, oder unter Zusatz der folgenden Azoverbindungen, Azoxyverbindungen und Hydrazoverbindungen: Azoxybenzol (Beispiel VI.), Azobenzol (VII.), Hydrazobenzol (VIII.), p-Oxyazobenzol (XXIV.), p-Dioxyazobenzol (symmetrisch) (XXV.), bei Beginn des Processes, in jedem Falle aber mit oder ohne Zusatz von wasserentziehender Mitteln.

No. 45888. Kl. 22. CARL BENNERT in HEBBURN-ON-TYNE (ENGLAND).

Verfahren zur Ueberführung der nach dem durch Patent No. 45887 geschützten Verfahren gewonnenen neuen schwefelhaltigen organischen Farbkörper in wasser- oder alkalilösliche Form durch Behandlung derselben mit Sulfurirungsmitteln.

Erloschen December 1890.

Vom 30. Juli 1887 ab.

Ausgelegt d. 2. August 1888. — Ertheilt d. 14. November 1888.

In dem Patent No. 45887 ist ein Verfahren zur Darstellung einer neuen Gruppe von schwefelhaltigen organischen Farbkörpern „Thiamine“, beschrieben, welche so erhalten werden, dass man bei höherer Temperatur die Schwefeldioxydgruppe auf aromatische Amine in geschlossenem Gefäss einwirken lässt. Der grösste Theil der Thiamine besitzt die Eigenschaft, in Wasser, alkalischen Lösungen, Alkohol und weitaus den meisten der bekannten Lösungsmittel unlöslich zu sein. Es gelingt indessen leicht, die Körper dadurch in Wasser oder in alkalischer Flüssigkeit löslich zu machen, dass man sie sulfurirt. Die Sulfurirung kann geschehen mit concentrirter Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure oder Gemischen von Schwefelsäure mit Monochlorsulfonsäure, Metaphosphorsäure oder Natriumpyrosulfat.

Die meisten der so erhaltenen Thiaminsulfosäuren sind blaue Farbstoffe verschiedener Schattirung, die in Wasser oder alkalischen Flüssigkeiten mehr oder weniger löslich sind.

Beispiele.

I. 1 Gewichtsth. Sulfitanilin, 1 Gewichtsth. Azobenzol werden in geschlossenem

Gefäss, nach Beispiel VII. des Patentes No. 45887, etwa 10 Stunden lang auf 250° C. erhitzt. Von dem, wie dort angegeben, behandelten Reactionsproduct werden 5 Gewichtsth. in 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird im Dampfbad langsam auf 105° C. erwärmt und 12 bis 24 Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten. Dann giesst man die Lösung zweckmässig in ungefähr 5 Volumentheile Wasser und filtrirt ab.

II. 5 Gewichtsth. desselben Productes wie in I. werden in 20 Theilen Schwefelsäure von ungefähr 20 % Schwefeltrioxydgehalt gelöst; die Lösung wird langsam auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Das Reactionsproduct kann wie unter I. weiter behandelt werden.

III. Statt, wie im Beispiel II., die Substanz in Schwefelsäure von 20 % Schwefeltrioxydgehalt zu lösen, kann man auch Schwefelsäure anwenden, welche 30—40 % Schwefeltrioxyd enthält. Die Lösung wird langsam auf 60° C. erhitzt und 12 Stunden etwa auf dieser Temperatur gehalten. Das Product der Reaction kann, wie in I., gewonnen werden.

IV. 5 Gewichtsth, desselben Productes wie in I. werden in 20 Theilen Schwefelsäure, welche ungefähr 20 % Monochlorsulfonsäure enthält, gelöst; die Lösung wird langsam auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Das Product der Reaction kann wie in I. gewonnen werden.

V. 5 Theile desselben Productes wie in I. werden in 20 Theilen Schwefelsäure, welche ungefähr 20 % Metaphosphorsäure enthält, gelöst, die Lösung wird langsam auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Das Product der Reaction kann wie in I. gewonnen werden.

VI. 5 Gewichtsth. desselben Productes wie in I. werden in 30 Theilen Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird langsam auf 100° C. erwärmt und ungefähr 24 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Während dieser Zeit werden allmählich 20 Theile gepulvertes Natriumpyrosulfat zugesetzt. Das Product der Reaction kann wie in I. gewonnen werden.

Patent-Anspruch:

Ueberführung der nach dem durch Patent No. 45887 geschützten Verfahren gewonnenen unlöslichen Farbkörper in wasser- oder alkalilösliche Form durch Behandeln mit Sulfurirungsmitteln.

No. 45889. Kl. 22. CARL BENNERT in HEBBURN-ON-TYNE (ENGLAND).

Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen bezw. braunen Farbkörpern durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patentschrift No. 45887 bezw. No. 45888 erhaltenen schwefelhaltigen organischen Farbkörper bezw. deren Sulfosäuren.

Vom 30. Juli 1887 ab. *December 1890 erloschen.*

Ausgelegt d. 2. August 1888. — Ertheilt d. 14. November 1888.

Die im Patent No. 45887 beschriebenen und „Thiamine" genannten neuen schwefelhaltigen Farbkörper, sowie deren im Patent No. 45888 beschriebenen Sulfosäuren lassen sich durch Behandlung mit Salpetersäure in braune Farbkörper bezw. wasser- oder alkalilösliche braune Farbstoffe umwandeln; ferner lassen sich auch die braunen Farbkörper sulfuriren und ergeben dann ebenfalls wasser- oder alkalilösliche braune Farbstoffe.

Die Körper, welche durch die Behandlung der Thiamine mit Salpetersäure entstehen, werden als „Thiamine", und die Körper, welche aus der Behandlung der Thiaminsulfosäuren mit Salpetersäure oder aus der Sulfurirung der Thiamine hervorgehen, als „Thiamininsulfosäuren" bezeichnet.

Die Sulfurirung der Thiaminine kann geschehen mit Schwefelsäure von 20 % Schwefeltrioxydgehalt oder entsprechenden Gemischen von Schwefelsäure mit Mono-

chlorsulfonsäure, oder von Schwefelsäure mit Metaphosphorsäure.

Beispiele.

I. 5 Gewichtsth. Sulfitanilin, 3 Gewichtsth. Anilin, 2 Gewichtsth. Nitrobenzol werden wie im Beispiel IV. des Patentes No. 45887 behandelt. Von dem erhaltenen Thiamin werden 5 Gewichtsth. in 30 Gewichtsth. concentrirter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung 20 Gewichtsth. einer gekühlten Salpeterschwefelsäuremischung, welche ungefähr 30 % Salpetersäure von ungefähr 1,38 spec. Gew. enthält, langsam zugefügt. Man hält die Lösung während der Operation kühl und in stetiger Bewegung. Nach dem Zufügen der Salpeterschwefelsäuremischung überlässt man das Gemisch ungefähr einen Tag sich selbst, hält es jedoch stets kühl. Alsdann kann das Ganze in ungefähr 5 Raumtheile Wasser gegossen und das Product der Reaction durch Filtriren gewonnen werden.

II. 5 Gewichtsth. Sulfitanilin, 3 Gewichtsth. Anilin, 2 Gewichtsth. Nitrobenzol werden wie in Beispiel IV. des Patentes No. 45887 behandelt; 5 Theile des erhaltenen Thiamins werden in 20 Theilen Schwefelsäure von ungefähr 20 % Schwefeltrioxydgehalt gelöst; die Lösung wird langsam auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. 5 Gewichtsth. dieses Reactionsproductes werden in 20 Gewichtsth. concentrirter Schwefelsäure gelöst; zur entstandenen Lösung werden 20 Gewichtsth. einer gekühlten Salpeterschwefelsäuremischung, welche ungefähr 35 % Salpetersäure von etwa 1,38 spec. Gew. enthält, langsam zugefügt, die weitere Behandlung erfolgt genau wie im Beispiel I.

III. 5 Gewichtsth. des nach der Vorschrift des Beispiels I. erhaltenen Productes werden langsam in 20 Gewichtsth. Schwefelsäure, welche ungefähr 20 % Schwefeltrioxyd enthält, gelöst, die Lösung wird allmählich bis auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Alsdann kann die Lösung zweckmässig in ungefähr 5 Raumtheile Wasser gegossen und das Product der Reaction durch Filtriren gewonnen werden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbkörpern durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patent No. 45887 erhaltenen und darin als Thiamine bezeichnete Farbkörper.
2. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patent No. 45887 erhaltenen und nach Patent No. 45888 mit Sulfurirungsmitteln behandelten und in letzterem als Thiaminsulfosäuren bezeichneten Farbstoffe.
3. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Sulfurirungsmitteln auf die nach Anspruch 1. erhaltenen Farbkörper.

No. 47274. Kl. 22. CHARLES S. BEDFORD in LEEDS (ENGLAND).

Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Gelbholzextract.

Vom 2. Mai 1888 ab.

Ausgelegt d. 20. December 1888. — Ertheilt d. 27. März 1889.

Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von gelben, orange bis braunen Farbstoffen aus einigen Diazokörpern und Gelbholz (Kuba-, Tampiko-, Corinto-, Maracaibo-, Vera-Cruz- und Jamaica-Gelbholz); auch Mahagoniholz kann hierzu Verwendung finden. Von Diazoverbindungen werden angewendet: salzsaures, schwefelsaures oder salpetersaures Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin oder deren Sulfosäuren.

Zur Herstellung von Farbstoff aus Jamaicagelbholz werden 500 kg geschnittenes oder geraspeltes Holz in einer mit doppeltem

oder Zwischenboden ausgestatteten Kufe durch öftere auf einander folgende, etwa eine Stunde andauernde Kochungen mit Wasser, welchem Alkali oder Säure zugesetzt werden kann, ausgezogen. Zweckmässig ist ein Zusatz von etwa 3 % krystallisirter Soda für die beiden ersten Kochungen. Bei einem grösseren Sodazusatz erhält die Farbe leicht einen stumpfen, matten Ton.

Meistens genügen zur vollständigen Extraction sechs Kochungen. Zweckmässiger wird die systematische Extraction angewendet. Die erhaltenen, nicht zu concentrirten Lösungen werden in mit Kühlschlange und Rührwerk versehenen Behältern etwa bis auf 16° C. abgekühlt und in einer offenen Kufe gesammelt. In einen über dieser Kufe angeordneten Behälter werden 25 kg Anilin und 26½ kg concentrirte Schwefelsäure in 1200 l kalten Wassers eingetragen und hierzu allmählich unter beständigem Umrühren eine Lösung von 20 kg Natriumnitrit (98 proc.) gesetzt, um das Anilinsulfat in das Sulfat der Diazoverbindung überzuführen.

Diese Lösung lässt man auf geeignete Weise, z. B. durch ein perforirtes Rohr unter beständigem Umrühren und unter Zusatz von Alkali in die Gelbholzflüssigkeit (ca. 8600 l) einlaufen, wobei sich der Farbstoff ausscheidet. War das Gelbholz unter Anwendung von Soda ausgekocht worden, so genügt ein allmählicher Zusatz von 50 kg Soda, hatte die Kochung aber mit reinem oder gar angesäuertem Wasser stattgefunden, so ist selbstverständlich mehr Soda anzuwenden.

Der Niederschlag wird in einer Filterpresse gesammelt. Man erhält so ca. 625 kg einer steifen Paste, welche in dieser Form zum Färben benutzt oder nach Zusatz von etwas Alkali behufs Löslichmachung getrocknet und gemahlen werden kann. Die Toluol- und Xylolfarbstoffe werden in ähnlicher Weise hergestellt.

Zur Herstellung des braunen Naphtalinfarbstoffes löst man 33 kg Naphtylamin unter Kochen in 1000 l Wasser, welches mit 96 kg Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist. Nach dem Erkalten wird das Ganze auf 2000 l verdünnt und mit 25 kg Natriumnitrit diazotirt. Diese Lösung wird dann in gleicher Weise, wie oben beschrieben, zu der Gelbholzlösung hinzugefügt.

Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind Verbindungen des wesentlich aus Morin bezw. Moringerbsäure ($C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$) bestehenden Gelbholz- oder Mahagonifarbstoffes mit den angewendeten Diazoververbindungen.

Es werden erhalten:

1. aus Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfat und Diazobenzolnitrat orangegelbe,
2. aus Diazobenzolsulfosäure und Diazotoluolchlorid braungelbe,
3. aus Diazotoluolsulfat und -nitrat und aus Diazoxylolsulfat und -nitrat orangefarbige,
4. aus Diazotoluolsulfosäure und Diazoxylolchlorid gelbbraune,
5. aus Diazoxylolsulfosäure, Diazonaphtalinchlorid, -sulfat, -nitrat und Diazonaphtalinsulfosäure braune Farbstoffe.

Diese Farbstoffe können auch in der Faser erzeugt werden, indem man z. B. Baumwolle so lange abwechselnd in die Diazo- und in die Gelbholzlösung eintaucht, bis die gewünschte Schattirung erreicht ist.

Auch in dem Gelbholz selbst können dieselben erzeugt werden; in diesem Falle ist es rathsam, geraspeltes Holz statt geschnittenen anzuwenden, damit dasselbe leichter durchdrungen wird. Man taucht zu diesem Zweck 500 kg geraspeltes Holz in eine Lösung, welche erhalten ist aus 25 kg Anilin, 26½ kg Schwefelsäure, 20 kg Natriumnitrit und so viel Wasser, als zur Durchtränkung des Holzes nothwendig ist.

Sobald die Lösung das Holz völlig durchzogen hat, wird ein schwacher Ueberschuss von Soda zugesetzt. Sobald letzterer sich mit dem Ganzen innig vereinigt hat, wird das Holz von dem Feuchtigkeitsüberschuss befreit, worauf dasselbe für Färbezwecke gebrauchsfertig ist.

Da das Gelbholz, wie oben gesagt, in der Natur in verschiedenen Sorten vorkommt und deshalb auch verschieden gehaltreich ist, so erfordern die verschiedenen Sorten auch einige Aenderungen in den anzuwendenden Mengen der Diazoverbindungen.

Patent-Ansprüche:

1. Darstellung von Farbstoffen durch Behandlung eines wässerigen Auszuges von Gelbholz mit einer Lösung von salzsaurem, schwefelsaurem, salpeter-

saurem oder sulfonsaurem Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol oder Diazonaphtalin oder von mehreren dieser Verbindungen unter Zusatz von Alkali.

2. Erzeugung der durch Anspruch 1. gekennzeichneten Farbstoffe in dem zu färbenden Stoff oder Fasermaterial selbst, indem man letztere abwechselnd mit einer der in Anspruch 1. genannten Diazoverbindungen und mit einem wässerigen Auszug von Gelbholz behandelt.

A. P. 409384. E. P. 1887 No. 12667. Fr. P. 190164, vergl. auch E. P. 1888 No. 14836. W. G. Thomson und W. Claus. Farbstoffe aus Diazoverbindungen und Quercitronextract. Nach obigem Patent dargestellte Farbstoffe werden als „Patent fustin O und G" von Karl König & Co. in den Handel gebracht. Vergl. J. Herzfeld Färberztg. I. 104, 338.

No. 55837. Kl. 8. KALLE & Co. in BIEBRICH a. Rh.

Verfahren zum Färben von Leder und anderen gerbstoffhaltigen Stoffen mit Hülfe von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine.

Vom 21. Februar 1890 ab.

Ausgelegt d. 13. October 1890. — Ertheilt d. 28. Januar 1891.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass gelbe und braune Färbungen erzeugt werden, wenn man Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine auf gerbstoffhaltige Stoffe, wie Leder, Jute, Cocosnussfaser, Holz, oder mit Tannin, Sumach oder Catechu präparirte Baumwolle oder Seide, einwirken lässt. Diese Färbungen entstehen dadurch, dass die erwähnten Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen sich mit dem Gerbstoff zu Azofarbstoffen verbinden oder verkuppeln.

Man färbt nach dem neuen Verfahren in der Weise, dass man die betreffenden Stoffe mit der wässerigen Lösung einer fertigen Diazo- bezw. Tetrazoverbindung oder mit den zur Herstellung einer solchen erforderlichen Lösungen benetzt oder durchtränkt. Behandelt man die zu färbenden Stoffe vor oder nach der Ausführung des geschilderten Verfahrens mit wässerigen Auflösungen von Natriumacetat, kohlensauren oder ätzenden Alkalien, so werden die Färbungen intensiver.

Dieselbe Diazo- bezw. Tetrazoverbindung liefert auf verschiedenen Holzarten: Eichen-, Nussbaum-, Weidenholz u. s. w., verschiedene Färbungen.

Baumwolle und Seide lassen sich nach dem neuen Verfahren nur dann färben, wenn sie vorher nach den in der Färberei üblichen Methoden mit Tannin, Sumach oder Catechu gebeizt worden sind. Je nachdem die Gerbsäure auf den Stoffen mit Brechweinstein, Thonerde, Zinnoxyd, Eisenoxyd oder anderen Metallbeizen fixirt wurde, sind die durch eine und dieselbe Diazo- bezw. Tetrazoverbindung erzeugten Färbungen von einander verschieden, sie schwanken aber immer zwischen Gelb und Braun.

Als aromatische Amine kommen zur Anwendung: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin (käuflich), m-Nitranilin, p-Nitranilin, Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107°), Nitro-p-toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:4:6$), Nitro-m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:3:4:6$), Nitro-p-Xylidin ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NO_2 = 1:2:4:5$), Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$), α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, p-Phenylendiamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol (aus o-Toluidin), Benzidin, Tolidin (aus o-Nitrotoluol), Sulfanilsäure und Toluidinsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:2:5$).

Beispiel I. 9,3 kg Anilin werden mit 24 kg Salzsäure (vom Aequivalentgewicht 120) und 100—1000 l Wasser versetzt und unter Umrühren und Abkühlen mit der Lösung von 7 kg Natriumnitrit (zu 98 %) in der dreifachen Menge Wasser diazotirt. Die so erhaltene Diazobenzolchloridlösung streicht man auf lohgares Leder, welches mit 1—10 proc. Natriumacetatlösung getränkt ist. Fast augenblicklich erscheint auf dem Leder eine gelbe Färbung, deren Stärke sich nach dem Verdünnungsgrade der Lösungen von Diazobenzolchlorid und Natriumacetat richtet.

Beispiel II. 9,3 kg Anilin werden in 24 kg Salzsäure (vom Aequivalentgewicht 120) und 100 l Wasser gelöst. Ausserdem wird eine Auflösung von Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser bereitet. Indem man zunächst die Anilin- und dann die Nitritlösung oder zuerst die letztere und dann die erstere auf gerbstoffhaltiges Leder aufträgt, erzeugt man auf demselben eine gelbe, je nach der Concentration der Flüssigkeiten mehr oder weniger intensive Färbung.

Beispiel III. 17,3 kg Sulfanilsäure werden zusammen mit 12 kg Natronlauge (vom Aequivalentgewicht 120) und 7 kg Natriumnitrit (von 98 %) in 100 l Wasser gelöst. Wird diese Lösung auf lohgares Leder aufgetragen, das letztere darauf mit verdünnter (etwa doppelt normaler) Salzsäure bestrichen und schliesslich mit Wasser gewaschen, so ergiebt sich eine Färbung, welche der mit Anilin erzeugten ähnlich ist.

In derselben Weise verfährt man bei Anwendung der anderen oben genannten gerbstoffhaltigen Stoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung gelber und brauner Färbungen auf gerbstoffhaltigen Stoffen, wie Leder, Jute, Cocosnussfaser, Holz und mit Tannin, Sumach oder Catechu präparirter Baumwolle oder Seide, darin bestehend, dass man Azofarbstoffe aus Gerbstoff und den Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine direct auf den betreffenden Stoffen durch Behandlung derselben mit den erwähnten Diazolösungen entwickelt.

Das Verfahren dürfte in Folge der leichten Zersetzlichkeit der Diazolösungen auf praktische Schwierigkeiten stossen.

No. 51122. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung neuer Tanninverbindungen und Verwendung derselben für Druckereizwecke.

Vom 6. Juli 1889 ab.

Ausgelegt d. 17. October 1889. — Ertheilt d. 29. Januar 1890.

Beim Erhitzen von Tannin mit Glycerin oder Traubenzucker entsteht eine Verbindung, welche in Wasser und verdünnter Essigsäure leicht löslich ist und die für den Zeugdruck werthvolle Eigenschaft zeigt, beim Dämpfen sich wieder in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Eine derartige Verbindung, welche Tannin erst im Entstehungszustande (im Statu nascendi) zur Wirkung bringt, lässt sich ausgezeichnet überall als Ersatz des Tannins in der Zeugdruckerei verwenden.

Diesbezügliche Druckversuche haben denn auch gezeigt, dass alle Farbstoffe, welche man bisher mit Tannin druckte, ebensogut mit Tanninglycerid oder Tanninglycosid fixirt werden. Ausserdem vereinigt Tanninglycerid die Vortheile der Beize mit denen eines Lösungmittels für Tanninlacke, indem es beim Dämpfen nicht nur Tannin, sondern auch Glycerin abspaltet, welches letztere im Entstehungszustande ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für die gleichzeitig sich bildenden unlöslichen Tanninfarbstoffverbindungen ist und daher beim Dämpfen wasserunlösliche Farbstoffe auf der Faser zur Entwicklung bringt. So z. B. wird ein hervorragender Effect beim Indulindruck unter Verwendung des Tanninglycerids bezw. Tanninglycosids erzielt.

Als Beispiel zur Darstellung dieser von uns „Tanninglyceride" bezw. „Tanninglycoside" genannten Verbindungen möge Folgendes dienen:

50 kg Tannin und 30 kg Traubenzucker werden solange erhitzt, bis die unter Wasserabspaltung eintretende Reaction vollendet ist. Am besten entstehen die Producte bei einer Temperatur von 100° C. Höhere Temperaturen stören den Process

insofern, als sich färbende Nebenproducte bilden.

Das Tanninglycosid ist ein fester Körper, welcher mit Wasser einen Syrup bildet und sich in Wasser und verdünnter Essigsäure leicht löst.

Ersetzt man den Traubenzucker durch Glycerin, so erhält man das Tanninglycerid als einen farblosen oder schwach bräunlich gefärbten Syrup.

Die Tanninglyceride sowie Tanninglycoside zeichnen sich jedoch nicht nur durch die oben erwähnte interessante Eigenschaft aus, beim Dämpfen Tannin im Entstehungszustande zu erzeugen, sondern ermöglichen auch die Vermeidung jener in der Druckerei bisher sehr unangenehm empfundenen Eigenthümlichkeit der Tannindruckfarben, bei längerem Stehen unter Bildung von Tanninlacken unbrauchbar zu werden. Sie eignen sich daher vorzüglich zur Darstellung fertiger dauerhafter Druckfarben.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Tanninglyceriden oder Tanninglycosiden, darin bestehend, dass man Tannin direct oder im Vacuum in molecularen oder anderen Verhältnissen mit Glycerin oder Traubenzucker so lange bei 100—150° erhitzt, bis alles Wasser abgespalten ist.
2. Die Anwendung der im Patentanspruch 1. geschützten Tanninglyceride und Tanninglycoside zum Drucken von basischen Farbstoffen an Stelle des Tannins.
3. Die Darstellung von fertigen Druckfarben durch directes Mischen der Tanninglycoside bezw. Tanninglyceride mit basischen Farbstoffen.

Fr. P. 199437. Vergl. Schulhof und Vogel.
Fr. P. 201436. Für Druckereizwecke ohne besonderen Werth.

No. 47349. Kl. 8. Dr. HUGO ERDMANN in HALLE a. d. SAALE.

Verfahren zum Färben von Haaren und Federn.

Vom 26. October 1888 ab.

Wenn man weisse Haare oder Federn mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von p-Phenylendiamin durchtränkt und sie dann der langsamen Oxydation durch die Luft überlässt oder in einem zweiten Bade mit Oxydationsmitteln behandelt, so werden die Haare oder Federn gefärbt. Je nach der Wahl des Oxydationsmittels und der Concentration der Lösungen ist die erzielte Farbe hell oder dunkel, sie variirt vom hellsten Blond bis zum tiefsten Blauschwarz. Als Oxydationsmittel eignen sich besonders Eisenchlorid, übermangansaure Salze, Chlor und unterchlorigsaure Salze, doppelt chromsaures Kalium und Wasserstoffsuperoxyd. Die Färbungen sind echt, d. h. sie färben nicht ab und lassen sich durch Wasser nicht abwaschen.

Folgende Beispiele mögen das Verfahren näher erläutern:

20 g reines Paraphenylendiamin und 14 g Aetznatron werden in 1 l Wasser gelöst. Die abgeschnittenen oder lebenden Haare, welche vorher entfaltet sind, werden mit dieser Lösung durchtränkt und passiren darauf noch feucht ein zweites Bad, bestehend aus einer 3 proc. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Wirkung ist keine momentane, aber nach Verlauf eines Tages sind die Haare tief dunkel gefärbt; durch Wiederholung derselben Operation erzielt man ein Blauschwarz.

Wird in diesem Beispiel die Wasserstoffsuperoxydlösung durch eine 5 proc. Lösung von Eisenchlorid in Wasser ersetzt, so wird eine braune Farbe erzielt.

Das p-Phenylendiamin lässt sich bei diesem Verfahren durch andere ähnliche Basen, wie Dimethyl-p-phenylendiamin (Schmelzpunkt 65°) sowie einige der isomeren Naphthylendiamine ersetzen. Dadurch ändert sich die Farbennüance mitunter; so färbt z. B. 1-5-Naphtylendiamin (Schmelzpunkt 190°) bei nachfolgender Behandlung mit

sehr verdünnter Eisenchloridlösung die Haare und Federn tief dunkel, fast schwarz.

Da die zur Verwendung kommenden Substanzen unschädliche sind, so empfiehlt sich das beschriebene Verfahren namentlich zum Färben von Kopf und Barthaar, und scheint dasselbe geeignet, die als Haarfärbemittel im Handel befindlichen gesundheitsschädlichen Metallsalzlösungen bezw. kupferhaltigen Pyrogallussäurelösungen zu ersetzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben von Haaren und Federn durch Behandlung mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin (Schmelzpunkt 41°), Tolylen-p-diamin (Schmelzpunkt 65°) oder 1-5-Naphtylendiamin (Schmelzpunkt 188—190°) und nachfolgende Oxydation durch den Sauerstoff der Luft oder durch Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid, übermangansaure Salze, unterchlorigsaure Salze oder Kaliumdichromat.

Fr. P. 195492 (vergl. auch Dr. P. Cazeneuve. Fr. P. 205259). E. P. 1889 No. 2525. Producte dieses oder des folgenden Patents werden unter der Bezeichnung „Schwarzlose's Nusshaarfarbe" durch J. F. Schwarzlose Söhne in Berlin oder als „Universalhaarfarbe" von Dr. Graf & Co. in Wien in den Handel gebracht.

No. 51073. Kl. 8. Dr. HUGO ERDMANN in HALLE a. d. SAALE.

Verfahren zum Färben von Haaren und Federn.

Zusatz zu No. 47349 vom 26. October 1888.

Vom 6. Juli 1889 ab.

Zum Färben von Haaren und Federn nach dem durch das Hauptpatent No. 47349 geschützten Verfahren können, wie der Erfinder gefunden hat, statt der daselbst aufgeführten Amidokörper auch die zugehörigen Azoverbindungen dienen, welche man zweckmässig ebenfalls in alkalischer Lösung verwendet.

Obwohl die so erzielten Färbungen an Echtheit den nach dem Hauptpatent erzeugten nachstehen, ist diese Abänderung unter Umständen von Vortheil, denn erstens eignen sich zum Färben von Kopf- und Barthaar des Menschen die Oxyverbindungen ihrer geringen physiologischen Wirkung wegen besser als die Amidokörper, und zweitens lassen sich nach dem neuen Verfahren auch ganz dunkle Nüancen erzielen, ohne dass ein anderes Oxydationsmittel als die atmosphärische Luft angewendet wird.

Der Erfinder hat ferner gefunden, dass die im Hauptpatent genannten Diamine und ebenso die Paraamidophenole durch Behandlung mit einer wässerigen oder alkoholischen Chinonlösung auf den Haaren oder Federn in braune bis schwarze Farbstoffe umgewandelt werden können. Diese Farbstoffe lassen sich auch durch Vermischen der Lösungen der Componenten in Substanz darstellen; sie sind in Wasser oder Alkohol unlöslich, aber in Natronlauge löslich; diese alkalischen Lösungen können ebenfalls zum Färben von Haaren und Federn dienen.

Diese Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man die genannten Basen zuerst mit Hydrochinon zusammenbringt, wodurch farblose, krystallisirte Verbindungen entstehen, und diese Verbindungen der Oxydation unterwirft.

Beispiel 1. 100 g 1-5-Dioxynaphtalin (vergl. Erdmann, Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 247 S. 356) werden mit 50 g Natronhydrat in Wasser zum Liter gelöst. Die Lösung giebt den Haaren bei blosser Einwirkung des Luftsauerstoffs eine braunschwarze Farbe.

Beispiel 2. 73 g salzsaures p-Amidophenol werden mit 40 g Natronhydrat in Wasser zum Liter gelöst. Die Lösung färbt

Haare goldgelb, bei folgender Behandlung mit Eisenchloridlösung oder 2—3 proc. Chinonlösung rothbraun. Das p-Amidophenol lässt sich in diesem Beispiel durch das aus Pikrinsäure erhältliche s-Triamidophenol (Beilstein, Organ. Chemie, II. Aufl. Bd. 2 S. 468) ersetzen.

Beispiel 3. Die nach dem Hauptpatente mit einer 1—2 proc. Lösung von p-Phenylendiamin getränkten Haare werden mit einer 1—4 proc. wässerigen oder alkoholischen Lösung von Chinon behandelt. Die entstehenden Nüancen sind je nach Concentration der Chinonlösung blond bis braunschwarz.

An Stelle des Chinons kann in Beispiel 2. und 3. auch Toluchinon (Schmelzpunkt 67°) verwendet werden.

Patent-Ansprüche:

1. Verwendung des p-Amidophenols, s-Triamidophenols, 1-5-Dioxynaphtalins (Schmelzpunkt des Acetates 160°) oder von Mischungen dieser Körper an Stelle der im Hauptpatent genannten Diamine.
2. Verwendung des Chinons und Toluchinons in Combination mit den im Hauptpatent und den vorstehend im Anspruch 1. genannten Basen zum Färben von Haaren und Federn.

PATENTANMELDUNG F. 4212. Kl. 8.

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Anwendung einer Mischung von Nitrit mit basischen Amidoazoverbindungen oder mit den Nitroverbindungen aromatischer Monamine in Form einer Pâte zum Zwecke des Diazotirens*).

Versagt Juni 1890.

Vom 19. Juni 1889. — Ausgelegt d. 29. Juli 1889.

Patent-Anspruch:

Herstellung einer Mischung von Nitrit (1 Mol.) mit (1 Mol.) Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxytol, m-Nitranilin, p-Nitranilin oder m-Nitro-p-toluidin in Form einer Pâte zum Zwecke des Diazotirens.

*) Vergl. Mon. scient. 1889 S. 1480.

Verbindungen verschiedener Zusammensetzung.

vergl. B. I. S. 556.

Veränderungen in der Patentliste:

D. R. P.	Erloschen:	
29669. S. 574.	August 1888.	Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack. Verfahren zur Darstellung von organischen Säureanhydriden.
41507. S. 577.	Mai 1889.	Dr. Ed. Seelig. Verfahren zur Darstellung von Benzylacetat sowie von Aethylendiacetat.
45120. S. 578.	December 1888. (P. A. L. 4209.)	Dr. R. Leuckart. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Sulfiden, Thiophenolen bezw. Thiophenetolen durch Einwirkung von Sulfiden, Sulfhydraten bezw. von Salzen sogenannter Thiosäuren auf Diazokörper.
44890. S. 583.	December 1888. (P. A. R. 4485.)	Dr. W. Roser. Verfahren zur Darstellung von Narceïn und Homonarceïn.
576. S. 583.	April 1889.	W. Haarmann. Verfahren das Vanillin künstlich darzustellen.

P. A.	Versagt:	
M. 5410. S. 594.	December 1889.	Dr. W. Majert. Verfahren zur Darstellung von Orthobenzoylsulfamidid (Sacharin).

	Uebertragen auf:	
37075. S. 589.	Haarmann & Reimer. August 1888.	Dr. L. Landsberg. Verfahren zur Darstellung von m-Chlor-p-nitrobenzaldehyd und von m-Methoxy-p-nitrobenzaldehyd aus dem letzteren zum Zwecke der Darstellung von Vanillin.

Die verhältnissmässig geringe Anzahl der bisher patentirten chemischen Verbindungen, welche als Heilmittel Verwendung finden sollten und zum Theil auch gefunden haben, ist in den letzten drei Jahren ganz erheblich vermehrt. Die Ursache hierfür ist theils in der erfreulichen Zunahme des Interesses zu suchen, welches die Medicin mehr und mehr der physiologischen Untersuchung derselben hinsichtlich ihrer Wirkung auf den thierischen oder menschlichen Organismus entgegenbringt, theils liegen dieser Erscheinung weniger ideale Motive zu Grunde. Die bedeutenden pecuniären Erfolge, welche durch die Fabrikation einzelner Medicamente, wie z. B. Antipyrin, erzielt wurden, haben auch auf diesem Gebiet der chemischen Industrie das bekannte Resultat zur Folge gehabt, Umgehungsversuche patentirter Verfahren oder Patente hervorzurufen, welche die Darstellung chemisch nahe verwandter Substanzen schützen. Letzteres Bestreben entbehrt grossentheils der nothwendigen wissenschaftlichen Basis. Ein Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung ist bisher nur in den seltensten Fällen zu constatiren gewesen. Neuere Untersuchungen haben vielmehr zur Evidenz erwiesen, dass nicht nur chemisch einander ganz fernstehende Substanzen häufig ähnliche physiologische Wirkung zeigen (Acetanilid, Antipyrin), sondern dass namentlich auch chemisch ganz geringfügige Veränderungen einer Verbindung (Substitution, Methylirung, Darstellung von Homologen) meist von ganz wesentlichem nicht vorauszusehendem Einfluss auf das physiologische Verhalten sind. Ohne auf diese Verhältnisse, deren Besprechung ausserhalb des Rahmens dieser Zusammenstellung liegt, näher einzugehen, sei hier nur auf das verschiedene Verhalten von Acetanilid, den isomeren Acettoluididen, Methylacetanilid (Exalgin), ferner von Sulfonal und dessen niederen und höheren Homologen hingewiessen (D. R. P. No. 49073, 49366). Wichtige Bereicherungen des Arzneischatzes sind fast nie bisher aus theoretischen Speculationen, sondern meist aus zufälligen Beobachtungen hervorgegangen. Zu den bemerkenswerthesten Verbindungen wären hier in erster Linie zu nennen Sulfonal (D. R. P. 49073, 49366), Aristol (D. R P. 49739), ferner Chloralurethan (D. R. P. 50586), Sulfaminol (D. R. P. 52827), Thiol (D. R. P. 54501), Lysol (D. R. P. 52129). Von practischem Interesse ist ferner die Darstellung von Cocaïn aus den Nebenalkaloïden der Cocablätter (D. R. P. 47602) — eine Frucht der eingehenden wissenschaftlichen Untersuchungen über dieses Alkaloïd —, von Formaldehyd nach dem Verfahren von Löw (D. R. P. 55176), von künstlichem Moschus (D. R. P. 47599). Auch die interessanten Beobachtungen von Feer (D. R. P. 53455) und Green (D. R. P. 56606) dürften vielleicht für die Photographie Bedeutung gewinnen.

Die Anordnung nachstehender Patente ist die folgende:

Jodverbindungen.

D. R. P. 49739. 52828. 52833. 53752.	Darstellung von Phenoljodiden (Aristol).	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
45226.	Darstellung von Jodphenolsulfosäuren.	H. Trommsdorf.

Ecgonin- und Cocaïnderivate.

Patent	Gegenstand	Inhaber
D. R. P. 47602.		C. Liebermann und Fr. Giesel.
47713*. 48274*. 48273. 55338.		C. F. Boehringer & Söhne.

Sulfonal, Chloralformamid, Somnal.

Patent	Gegenstand	Inhaber
P. A. R. 5086* D. R. P. 46333*.	Darstellung von Mercaptol.	J. D. Riedel. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
49073. 49366.	Darstellung von Trional und Tetronal.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
50586. P. A. R. 5305*.	Darstellung von Chloralurethan (Somnal).	Chemische Fabrik auf Actien vorm. Schering, S. Radlauer.

Derivate aromatischer Amido- und Hydrazinverbindungen (Phenacetin).

Patent	Gegenstand	Inhaber
D. R. P. 48543*.	Darstellung von Amidophenetol.	J. D. Riedel.
53753.	Darstellung von Methylphenacetin.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
54990.	Darstellung von Aethylphenacetin.	
49075*.	Darstellung von Formyl-p-amidophenoläthern.	
55026.	Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäure.	
55027.	Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäurephenylester.	
51597*.	Darstellung von unsymmetrischem Acetmethylphenylhydrazin.	Dr. B. Philips und Dr. L. Diehl.
51964.	Darstellung von Acetyläthylenphenylhydrazin und Aethylenphenylhydrazinbernsteinsäure.	Dr. A. Michaelis.

Schwefelhaltige Verbindungen und Producte aus Theerölen.

Patent	Gegenstand	Inhaber
D. R. P. 54501.	Darstellung neutraler Thiole.	Dr. E. Jacobsen.
56065.	Darstellung wasserlöslicher Producte aus geschwefeltem Thran.	A. Seibels.
49191*.	Darstellung von Piaztholen.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

D. R. P. 52827.	Darstellung von Thiooxydiphenylamin.	Dr. M. Lange.
52129.	Darstellung von Lysol.	W. Dammann.
51515.	Darstellung von Creolin.	A. Artmann.
56401.	Darstellung von Tumenolsulfosäuren.	Gewerkschaft Messel.

Verbindungen verschiedener Zusammensetzung.

48583*.	Darstellung von Methylsacharin.	Badische Anilin- und Sodafabrik.
55988.	Darstellung von Anthranilsäure.	Badische Anilin- und Sodafabrik.
45367. 49165. 49542.	Darstellung von Ketoketonen, Ketoaldehyden und Campferaldehyd.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.
55280.	Darstellung von Benzoylguajacol.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.
48539.	Darstellung von Doppelsalzen aus Quecksilbersalzen und Phenolen.	E. Merk.
52982.	Reinigung von Bromäthyl.	J. D. Riedel.
55007.	Darstellung von alkylsulfosauren Salzen.	Chemische Fabrik Bettenhausen.
55176.	Darstellung von Formaldehyd.	A. Trillat.
47600.	Darstellung von Hydrazin.	Dr. Th. Curtius.
47599.	Darstellung von künstlichem Moschus.	Dr. A. Baur.

Verwendung von Diazoverbindungen in der Sprengstofftechnik und Photographie.

D. R. P. 46205.	Dr. P. Seidler.
53455.	Dr. A. Feer.
56606.	Green, Bevan und Cross.

No. 49739. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Jodverbindungen des Thymols und β-Naphtols.

Vom 9. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. Juli 1889. — Ertheilt d. 16. October 1889.

Bei der Einwirkung von Jod auf Phenole in alkalischer, alkoholischer und wässeriger Lösung, mit oder ohne Anwendung eines die freiwerdende Jodwasserstoffsäure bindenden Mittels, entstehen nach den bisherigen Litteraturangaben nur solche Substitutionsproducte, in welchen allein Wasserstoffatome des Kernes durch Jod ersetzt werden (s. Beilstein, II, S. 436-7, Willgerodt, Journ. f. pr. Chemie, 37, S. 447-8).

Ueber die andere mögliche Art von Verbindungen, welche eine Ersetzung des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe durch Jod vorstellen, finden sich in der Litteratur keine Angaben.

Uns ist es nun gelungen, durch ein einfaches Verfahren diese Gruppe der noch fehlenden Jodsubstitutionsproducte der Phenole darzustellen, und besteht dasselbe darin, in eine alkalische wässerige Lösung der Phenole eine Lösung von Jod in Jodalkalien einfliessen zu lassen. Je nach der Natur der zur Verwendung gelangenden Phenole als auch der angewendeten Menge Alkalien entstehen verschiedene Einwirkungsproducte.

In allen Fällen tritt jedoch stets das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe mit in Reaction und wird dasselbe durch Jod substituirt.

Dieses am Sauerstoff sitzende Jodatom ist sehr lose gebunden und deshalb sehr reaktionsfähig. Bei Behandlung mit Alkalien, schwefliger Säure oder unterschwefligsauren Salzen wandert es bei verschiedenen Verbindungen in den Kern, andere wieder geben es bereits beim Liegen an der Luft, noch leichter in feuchtem Zustande bei kurzem Erwärmen bezw. bei Behandlung mit den oben angeführten Reagentien ab. Auf letzterer Eigenschaft beruht der Werth der nach vorliegenden Verfahren darstellbaren neuen Jodsubstitutionsproducte, weil dieselben so als geruchlose Körper Ersatzmittel für das Jodoform darstellen.

Taugliche Resultate haben wir bisher bei Anwendung der Phenole: Thymol und β-Naphtol erhalten.

Je nach der Menge des angewendeten Alkalis entstehen beim Thymol entweder ein Mono- oder Dijodsubstitutionsproduct, β-Naphtol führt zu einem Monojodderivat.

Das oben im Allgemeinen angegebene Verfahren zur Darstellung dieser neuen Jodproducte kann man auch in der Weise abändern, dass man eine alkalische Lösung der Phenole mit Jodalkalien versetzt und das Jod dann durch irgend ein Mittel, wie Chlorkalk, freimacht.

Bei Darstellung von Jodthymoljodid verläuft die Reaction dann im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{cases} + Ca\,OCl_2 + 2\,Na\,J + H_2O$$

$$= C_6H_2J\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OJ\end{cases} + Ca\,Cl_2 + 2\,NaHO.$$

I. Verfahren zur Darstellung von Jodthymoljodid.

5 kg Thymol werden unter Zusatz von 1,2 kg Stangennatron in 10 l Wasser gelöst und diese klare Flüssigkeit in eine Lösung von 6 kg Jod in 9 kg Jodalkali und 10 l Wasser bei 15—20° und fortwährendem Umrühren einfliessen gelassen.

Es entsteht sofort ein dunkel rothbrauner voluminöser Niederschlag, welcher Jodthymoljodid vorstellt. Es wird abfiltrirt, sorgfältig mit reinem Wasser nachgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das so erhaltene Product stellt ein amorphes, rothbraunes, geruchloses Pulver

dar; es ist unlöslich in kaltem wie in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Im Capillarröhrchen färbt es sich bei 60° dunkelbraun, sintert bei höherer Temperatur allmählich zusammen und ist bei etwa 110° unter Entwickelung von Jod geschmolzen.

Ein Jodatom dieses Dijodproductes sitzt am Sauerstoff, und wird dasselbe schon beim Liegen an der Luft abgegeben, vollständig jedoch bei Behandlung mit Natriumhyposulfit oder schwefligsaurem Natron unter Bildung eines weissen Jodthymols herausgenommen.

Ueberführung von Jodthymoljodid in Jodthymol.

1 kg Jodthymoljodid wird mit 2 l Wasser angeschlemmt und mit einer Lösung eines Ueberschusses von unterschwefligsaurem Natron erhitzt. Unter fortwährendem Schütteln und Erwärmen auf 50° tritt allmählich vollständige Entfärbung ein.

Das resultirende Monojodthymol wird abfiltrirt und zur weiteren Reinigung in wenig Aether gelöst und aus dieser ätherischen Lösung mit Alkohol gefällt.

So gereinigt, stellt es ein weisses Pulver dar, welches bei etwa 110° zusammensintert, und in kaltem wie in heissem Wasser vollständig unlöslich ist. Es ist geruch- und geschmacklos.

II. Verfahren zur Darstellung von Thymoljodid.

1,5 kg Thymol werden in 10 l Wasser unter Zusatz von 1,8 kg Stangennatron gelöst und diese Flüssigkeit zu einer Lösung von 5,1 kg Jod in 9 kg Jodkalium und 10 l Wasser bei 15—20° einfliessen gelassen.

Es entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag, welcher abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wird. Das so erhaltene Reactionsproduct stellt Thymoljodid dar. Es ist ein rothbraunes, amorphes Pulver.

Abgesehen von der Färbung, unterscheidet es sich von dem Jodthymoljodid charakteristisch durch sein Verhalten im Capillarröhrchen. Während letzteres bei 60° rothbraun gefärbt wird, wird dieses bei dieser Temperatur hell und erst bei 90° färbt es sich wieder dunkel, um bei etwa 135° unter Zersetzung zu einer zähen braunen Masse geschmolzen zu sein.

Mit kaustischen Alkalien oder unterschwefligsauren Salzen behandelt geht es in ein farbloses Jodthymol über.

Ueberführung des Thymoljodids in Jodthymol.

Behandelt man Thymoljodid, wie oben für Jodthymoljodid ausführlich angegeben ist, so erhält man ein weisses Pulver, welches ein neues Jodthymol vorstellt.

Dasselbe besitzt dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene, ist unlöslich in heissem wie in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether. Es sintert abweichend von dem Product Jodthymoljodid erst bei 135° zusammen und schmilzt dann bei etwa 160—170° zu einer braunrothen harzigen Masse.

Darstellung von β-Naphtoljodid.

1,4 kg β-Naphtol werden in 11 l Wasser unter Zusatz von 0,2 kg Stangennatron gelöst und die filtrirte Flüssigkeit in eine Lösung von 2,5 kg Jod in 4,5 kg Jodkalium in 10 l Wasser bei 15—20° unter fortwährendem Umrühren einfliessen gelassen.

Es entsteht sofort ein brauner, amorpher Niederschlag, der abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ein graugrünes Pulver ist, welches β-Naphtoljodid vorstellt. Dasselbe ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich, leicht in Alkohol und Aether. Bei Behandlung mit unterschwefligsauren Salzen etc. wird es unter Bildung von Jod-β-naphtol entfärbt.

Diese Producte sollen zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

I. Verfahren zur Darstellung von Thymoljodid, Jodthymoljodid, β-Naphtoljodid, darin bestehend, dass man:
   1. zu einer wässerigen Lösung von Jod in Jodalkalien eine alkalische Lösung der Phenole: Thymol und β-Naphtol bei 10—30° einfliessen lässt;
   2. zu einer alkalischen Lösung der Phenole: Thymol, β-Naphtol, Jodkalium unter Zusatz eines Jod freimachenden Mittels, wie Chlor, unter-

chlorigsaure Alkalien oder Chlorkalk giebt.

II. Verfahren zur Ueberführung der durch Anspruch I. geschützten Jodide: Thymoljodid und Jodthymoljodid in Jodthymole, darin bestehend, dass man Thymoljodid und Jodthymoljodid mit unterschwefligsauren Salzen, schwefligsauren Salzen oder kaustischen Alkalien behandelt oder kocht.

Fr. P. 203745. E. P. 1889 No. 5079. A. P. 436250.

Von den zahlreichen nach den Angaben des obigen wie der folgenden Patente darstellbaren Verbindungen, welche grossentheils von J. Messinger und G. Vortmann entdeckt und beschrieben wurden (Ber. XXII, 2312), scheint das Thymolderivat das grösste Interesse zu verdienen. Dasselbe kommt unter der Bezeichnung Aristol in den Handel und dient als Antisepticum bei der Behandlung von Wunden, verschiedenen Hautkrankheiten etc., vielfach an Stelle von Jodoform, vor dem es den Vorzug der Geruchlosigkeit besitzt. Die schon ziemlich umfangreiche Literatur findet sich in einer eigenen Brochüre der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zusammengestellt (1890).

No. 52828. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Dijodphenoljodid, Dijodresorcinmonojodid und Jodsalicylsäurejodid.

Zusatz zu No. 49739 vom 9. März 1889.

Vom 30. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 13. März 1890. — Ertheilt d. 18. Juni 1890.

Im Hauptpatent ist zuerst gezeigt, dass sich die noch unbekannten Jodsubstitutionsproducte der Phenole, welche das Jodatom an Sauerstoff gebunden enthalten, sehr leicht bilden lassen, wenn man eine alkalische Lösung der Phenole in eine Lösung von Jod in Jodkalium einfliessen lässt.

Dieses Verfahren wurde bis jetzt nur in Anwendung auf Thymol und β-Naphtol beschrieben. Es hat sich ergeben, dass sich auch das Phenol, das Resorcin und die Salicylsäure in entsprechende Jodverbindungen wie die des Hauptpatentes überführen lassen, wenn diese Producte dem dort beschriebenen Verfahren unterworfen werden.

Darstellung von Dijodphenoljodid.

Zu einer auf 60° erwärmten Lösung von 10,16 kg Jod in 12 kg Jodkalium fügt man eine ebenfalls auf 60° erwärmte Auflösung von 0,9 kg Phenol in 0,16 kg Natron in der Verdünnung, dass das Ganze ca. 200 Centner beträgt. Es scheidet sich sofort ein tief rothbrauner flockiger Niederschlag ab, welcher sich sehr schnell absetzt. Es wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf porösen Thontellern getrocknet.

Man erhält so ein violettroth gefärbtes vollkommen geruchloses Pulver; dasselbe ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich mit rother Farbe in Alkohol, Aether, Benzol etc.

Beim Erhitzen für sich giebt es bei höherer Temperatur Jod ab, sintert bei 116° zusammen und schmilzt unter Zersetzung gegen 157° zu einer dunkelbraunen Masse.

Beim Kochen mit Wasser verändert es sich so gut wie nicht; mit Wasserdampf destillirt, erhält man aus dem Destillat weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 136—138° (wahrscheinlich Dijodphenol).

Kocht man das rothe Reactionsproduct mit Natronlauge, so nimmt es eine blassröthlich weisse Farbe an und löst sich zum grössten Theil auf.

Beim Ansäuern der filtrirten alkalischen Lösung fällt weisses, bei 154—156° schmelzendes Trijodphenol aus. Das Filtrat von letzterem ist frei von Jod.

Das unter obigen Bedingungen erhaltene

Jodproduct stellt hiernach wohl ein Dijodphenoljodid dar.

Darstellung von Dijodresorcinmonojodid.

Zu einer Auflösung von 13,86 kg Jod in 15 kg Jodkalium wird unter Umrühren eine verdünnte Auflösung von 2 kg Resorcin in 2,4 kg Natron gegeben. Es entsteht ein chocoladenbrauner Niederschlag, welcher sehr fein vertheilt ist, sich langsam und unvollständig absetzt und sich daher schwer reinigen lässt. Es stellt bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ein chocoladenbraunes Pulver dar, geht über 120° allmählich zusammen, färbt sich dabei sehr dunkel und ist bei 135° unter völliger Zersetzung geschmolzen.

Seiner chemischen Reaction nach ist es das Kaliumsalz des Dijodresorcinmonojodids, welches in allen seinen übrigen Eigenschaften das Verhalten dieser Klasse von Verbindungen theilt.

Darstellung von Jodsalicylsäurejodid.

1,38 kg Salicylsäure gelöst in 0,8 kg Natron und ca. 40 l Wasser, werden zu einer Auflösung von 10,16 kg Jod in 12 kg Jodkalium und ca. 60 l Wasser gefügt, längere Zeit unter öfterem Umrühren stehen gelassen und mit verdünnter Natronlauge (ca. 0,8 kg Natron) alkalisch gemacht. Der schön rothe Niederschlag, welcher sich durch Decantiren gut reinigen lässt, ist in Natronlauge unlöslich und wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das Product stellt ein rothes Pulver dar, welches seine Farbe bis ca. 110° beibehält, sich über 200° dunkel färbt und bei ca. 235° schmilzt.

Es stellt das Kaliumsalz eines Monojodsalicylsäurejodids dar, welches durch Digeriren mit Säuren in ein lebhaft rothes Pulver, das freie Monojodsalicylsäurejodid übergeht. Beim Kochen mit Kalilauge verhält es sich ähnlich wie das Dijodphenoljodid, es geht zum grössten Theil in Lösung. Beim Ansäuern des Filtrats scheiden sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 165° ab, wahrscheinlich Dijodsalicylsäure.

Die in diesem Patent beschriebenen Producte sollen zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dijodphenoljodid, Dijodresorcinmonojodid und Jodsalicylsäurejodid, darin bestehend, dass bei dem Verfahren des Patentes No. 49739, Anspruch I., an Stelle der dort genannten Phenole (Thymol und β-Naphtol) hier Phenol, Resorcin und Salicylsäure gesetzt wird.

No. 52833. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Jod-o-oxytoluylsäurejodiden.

Zweiter Zusatz zu No. 49739 vom 9. März 1889.

Vom 7. Januar 1890 ab.

Ausgelegt d. 13. März 1890. — Ertheilt d. 18. Juni 1890.

Im Patent No. 52828, dem I. Zusatz zum Patent No. 49739, ist nachgewiesen, dass sich die Salicylsäure, dem Verfahren jenes Patentes unterworfen, ebenfalls in solche Jodsubstitutionsproducte überführen lässt, in welchem das Hydroxylwasserstoffatom durch Jod ersetzt worden ist. Es hat sich ergeben, dass sich auch die nächst höheren Homologen der Salicylsäure, die o-Oxy-o-, m- und p-Toluylsäuren unter Erzielung desselben Effects in der gleichen Weise behandeln lassen.

20 kg o-Oxytoluylsäure werden in 16 kg Aetznatron gelöst und zu der verdünnten Lösung bei ca. 10° eine concentrirte Lösung von 100 kg Jod und 100 kg Jodkalium zugegeben und das Gemisch mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Es scheidet sich

hierbei das neue Jodsubstitutionsproduct der o-Oxytoluylsäure ab, welches abfiltrirt sorgfältig mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Man erhält so bei Verwendung der o-Oxy o-toluylsäure ein braunrothes, in Oel lösliches Pulver, welches bei ca. 130° zusammensintert und allmählich dünnflüssig wird.

Die o-Oxy-m-toluylsäure führt zu einem grauen Pulver, welches erst gegen 240° unter Abgabe von Jod und völliger Zersetzung schmilzt; es löst sich in Oel nur schwierig.

Die o-Oxy-p-toluylsäure giebt ein gelbes Pulver, welches bei 110° zusammensintert, bei 140° flüssig wird und in Oel unlöslich ist.

Alle Producte sind in Alkalien unlöslich, ebenso in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und werden, entgegen dem entsprechenden Salicylsäureproducte des Patentes No. 52828, weder durch Kochen mit Säuren, noch durch Alkalien verändert. Sie sind ferner beständig gegen Licht. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind sie wohl als die Alkalisalze von Jod-o-oxytoluylsäurejodiden anzusehen.

Diese Producte sollen zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Jod-o-oxytoluylsäurejodiden, darin bestehend, dass in dem Verfahren des Patentes No. 49739 an Stelle der dort genannten Phenole, Thymol und β-Naphtol, hier die o-Oxy-, o-, m- und p-Toluylsäuren gesetzt werden.

No. 53752. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Carvacroljodid.

Dritter Zusatz zu No. 49739 vom 9. März 1889.

Vom 25. Februar 1890 ab.

Ausgelegt d. 5. Mai 1890. — Ertheilt d. 27. August 1890.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes No. 49739 Thymol durch dessen Isomeres, das Carvacrol, so erhält man ein Jodsubstitutionsproduct des letzteren, welches in seinen allgemeinen Eigenschaften den in dem Patente No. 49739 und den Patenten No. 52828 und 52833 beschriebenen neuen Jodderivaten von Phenolen und deren Carbonsäuren gleicht.

Wir verfahren wie folgt:

Eine verdünnte Lösung von 1,5 kg Carvacrol in 1,6 kg Natron wird mit 10,16 kg Jod und 10,16 kg Jodkalium versetzt und alkalisch gemacht. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher durch Waschen mit Wasser gereinigt wird.

Das so erhaltene neue Jodsubstitutionsproduct stellt ein gelbbraunes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser ist, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Ligroin, Chloroform und Olivenöl.

Im Capillarröhrchen wird es bei 50° weich und schmilzt bis gegen 90° zu einer braunen Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen tritt völlige Zersetzung unter reichlicher Abscheidung von Jod ein.

Es schmilzt unter Wasser, ohne sich zu zersetzen, ist gegen Licht beständig und wird auch mit schwefliger Säure behandelt, nicht verändert.

Dasselbe soll, wie die Producte des Hauptpatentes, zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Carvacroljodid, darin bestehend, dass in dem Verfahren des Patentes No. 49739, Anspruch I., an Stelle der dort genannten Phenole (Thymol und β-Naphtol) hier Carvacrol gesetzt wird.

No. 45226. Kl. 12. H. TROMMSDORFF in ERFURT.

Verfahren zur Darstellung jodirter Sulfosäuren der Phenole.

Vom 21. September 1887 ab.
Ausgelegt d. 14. Juni 1888. — Ertheilt d. 24. September 1888.

Behandelt man die verschiedenen Phenolsulfosäuren bezw. deren Salze mit einer jodübertragenden Lösung, die erhalten wird durch Einleiten von Chlor in das in Wasser suspendirte Jod, oder aber durch Lösen von Jodkalium in wenig Wasser unter Zusatz von viel Salzsäure und Natriumnitrit, noch einfacher durch Einleiten von Untersalpetersäure in Salzsäure, in welcher sich Jod befindet, auch wenn man Jod in einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure löst, so scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus den sauren Salzen der gebildeten neuen jodirten Phenolsulfosäuren besteht.

Werden dieselben ursprünglichen Phenolsulfosäuren oder deren Salze mit Jod behandelt, unter gleichzeitigem Zusatz von Alkalien, kohlensauren Alkalien. alkalischen Erden, Metalloxyden, überhaupt solchen Substanzen, welche geeignet sind, die bei der Jodirung freiwerdende Jodwasserstoffsäure zu binden, noch besser zu oxydiren, so scheidet sich zunächst nach dem Ansäuern der Lösung das bereits genannte saure Salz einer Dijodphenolsulfosäure ab, während durch Eindampfen der Mutterlauge das betreffende saure Salz einer Monojodphenolsulfosäure herauskrystallisirt.

Das Verfahren, welches bei den genannten Verbindungen zur Anwendung kommt, ist wie folgt:

1. Dijod- und monojodparaphenolsulfosaures Kali.

5 kg Jod werden in 20 kg Salzsäure, spec. Gew. 1,24 eingetragen und in diese Mischung so lange Untersalpetersäure eingeleitet, bis alles Jod gelöst ist. Diese Lösung, welche nun Chlorjodsalzsäure enthält, wird vor dem Jodiren mit kohlensaurem Kalk, kohlensauren Alkalien oder sonstigen Neutralisationsmitteln so lange zersetzt, bis sich freies Jod abzuscheiden beginnt.

Andererseits werden 4,25 kg paraphenolsulfosaures Kalium in 15 kg Wasser gelöst und diese Lösung nun zunächst mit der Hälfte obiger, in diesem Falle mit kohlensaurem Kali neutralisirter Jodlösung versetzt.

Es scheiden sich jetzt schwere nadelförmige Krystalle ab. Die hierbei freiwerdende Salzsäure wird mit kohlensaurem Alkali nahezu neutralisirt und darauf die andere Hälfte der Jodlösung zugesetzt, wonach sich eine neue Menge Krystalle abscheidet. Dieselben bestehen aus dem sauren Kaliumsalz einer Dijodparaphenolsulfosäure, das Filtrat ergiebt nach dem Verdunsten das Kaliumsalz einer Monojodparaphenolsulfosäure.

Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft der Prozess im wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3K\end{matrix} + 3\,JCl$$

$$= C_6H_2\begin{matrix}\diagup J_2\\ -OH\\ \diagdown SO_3K\end{matrix} + C_6H_3\begin{matrix}\diagup J\\ -OH\\ \diagdown SO_3K\end{matrix} + 3\,HCl.$$

Charakteristisch für diese neuen Verbindungen ist, dass sie zweierlei Salze bilden, was wohl dadurch bedingt ist, dass sich die Jodatome in unmittelbarer Nähe der Hydroxylgruppe befinden, wodurch der saure Charakter der Verbindung verstärkt wird.

Das neutrale Kaliumsalz zersetzt sich in alkalischer wässeriger Lösung beim Erwärmen.

Das saure Kaliumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, farblosen, säulenförmigen Nadeln; in Alkohol ist es schwer löslich. Das entsprechende Natriumsalz ist in Wasser leichter löslich.

2. Die freie Dijodparaphenolsulfosäure

wird erhalten durch Zersetzen des schwer löslichen Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung und Eindampfen derselben. Sie krystallisirt in dicken, fast farblosen Nadeln oder Prismen und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Dijodparaphenolsulfosäure bezw. deren Salze sollen unter dem Namen Sozojodol in

den Handel kommen und können Farbstoffe daraus hergestellt werden.

Das bei dem Prozess sich nebenbei bildende Kaliumsalz der Monojodparasulfosäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken, derben Krystallen; auch in Alkohol ist es leicht löslich. Das Barytsalz ist leicht löslich.

3. α-dijodorthophenolsulfosaures Kalium, β-dijodorthophenolsulfosaures Kalium.

Wird statt des oben erwähnten Salzes der Paraverbindung in ganz denselben Verhältnissen das Salz der Orthoverbindung angewendet, so erhält man ein in Wasser sehr schwer lösliches Kalisalz, das in sehr schönen Blättchen krystallisirt, und ein in feinen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches in weit grösserer Menge entsteht. Diese letztere Verbindung bezw. die freie Säure, Dijodorthophenolsulfosäure und deren Salze, sollen unter dem Namen Jodaseptol in den Handel kommen. Die Dijodorthophenolsulfosäure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, sie kann in Nadeln krystallisirt erhalten werden, jedoch schwierig.

Man kann auch die verschiedensten Salze der jodirten Phenolsulfosäuren direct erhalten, wenn die entsprechenden sulfosauren Salze auf die oben beschriebene Weise jodirt und zur Neutralisation vor bezw. während der Jodirung solche Basen verwendet werden, welche den herzustellenden Salzen entsprechen.

Will man z. B. dijodphenolsulfosaures Zink direct herstellen, so geht man in der oben für das Kaliumsalz beschriebenen Weise von dem phenolsulfosauren Zink aus, und zwar wird in diesem Falle die Jodirungslösung mit kohlensaurem Zink nahezu neutralisirt und zum Abstumpfen der freiwerdenden Salzsäure ebenfalls kohlensaures Zink in Anwendung gebracht. Das Zinksalz der Dijodparaphenolsulfosäure krystallisirt in fast schneeweissen langen Nadeln mit 6 Molecülen Krystallwasser.

4. Monojodparakresolsulfosäure bezw. deren Salze

werden erhalten, indem man das Parakresol in der doppelten Menge englischer Schwefelsäure längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt und in bekannter Weise das Kaliumsalz darstellt. Hiervon werden 4,5 kg in 20 kg warmen Wassers gelöst und dieser Lösung 5 kg Jod in Form oben erwähnter Lösung und unter denselben Bedingungen zugesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das gebildete saure Kaliumsalz ab, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und sich daraus in nadelförmigen Prismen abscheidet.

Die freie Monojodparakresolsulfosäure kann durch Zerlegen des Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure in Lösung erhalten werden.

5. Jodorthokresolsulfosäure bezw. deren Salze.

1 Theil Orthokresol wird mit 2 Theilen englischer Schwefelsäure behandelt, bei Wasserbadtemperatur und auf bekanntem Wege in das Kalisalz übergeführt. Man löst 4,4 kg dieses Salzes in 10 kg Wasser und versetzt die Lösung mit 2,5 kg Jod in obiger Form.

Nach dem Stehenlassen krystallisirt das monojodorthokresolsulfosaure Kali in kleinen Nadeln aus, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Das Salz ist leicht zersetzlich. Die freie Säure kann in Lösung erhalten werden, wenn das Barytsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt wird.

6. Jodthymolsulfosäure bezw. deren Salze.

1 Theil Thymol wird mit gleichen Theilen Schwefelsäure, oder auch etwas mehr, auf dem Wasserbad einige Stunden behandelt. Man erhält alsdann nach dem Lösen in Wasser, Neutralisiren mit Baryt u. s. w. ein leicht lösliches Bariumsalz einer Thymolmonosulfosäure. Hiervon werden 5 kg in 10 kg Wasser gelöst und der Lösung 1,4 kg Jod in obiger Form zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich in sehr feinen Nadeln das monojodthymolsulfosaure Barium ab, das in das Kaliumsalz durch Zerlegen mit kohlensaurem Kali übergeführt wird. Es krystallisirt in feinen gelblich weissen Nädelchen und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch Zerlegen des Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure kann die freie Jodthymolsulfosäure erhalten werden, welche jedoch leicht zersetzlich ist; sie krystallisirt in Nadeln.

Patent-Ansprüche:

1. Die Darstellung von nachbenannten jodirten Sulfosäuren und deren Salzen, wie Dijodparaphenolsulfosäure, Dijodorthophenolsulfosäure, Monojodparaphenolsulfosäure, Monojodparakresolsulfosäure, Monojodorthokresolsulfosäure und Monojodthymolsulfosäure durch Behandeln der entsprechenden Sulfosäuren bezw. deren Salzen mit Chlorjodsalzsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung, eventuell unter Zusatz von neutralisirenden Substanzen.
2. Die Darstellung der Salze der unter Anspruch 1. angeführten Säuren direct aus den entsprechenden sulfosauren Salzen unter gleichzeitiger Neutralisation mit den den herzustellenden Salzen entsprechenden Basen.

A. P. 186699. E. Ostermayer.

Im Handel Sozojodol (leicht lösliches $C_6H_2J_2(OH)SO_3Na + 2H_2O$, schwerlösliches $C_6H_2J_2OHSO_3K$ vergl. darüber Ostermayer J. pr. Chem. 37 S. 213, Fr. Kehrmann ibid. 37 S. 9, 334, 38, S. 392) als Antisepticum anscheinend ohne wesentlichen Erfolg vorgeschlagen.

No. 47602. Kl. 12. Dr. CARL LIEBERMANN in BERLIN und Dr. FRITZ GIESEL in BRAUNSCHWEIG.

Verfahren zur Ueberführung der amorphen Basen der Cocablätter in Ecgonin und Benzoylecgonin.

Vom 14. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 31. Januar 1889. — Ertheilt d. 15. Mai 1889.

In den Cocablättern kommen bekanntlich neben dem Cocaïn nicht unbeträchtliche Mengen amorpher Nebenalkaloide vor, welche die physiologische Wirkung des Cocaïns stark beeinträchtigen und daher vom Cocaïn getrennt werden bezw. aus dem Rohcocaïn entfernt werden müssen, bevor das Cocaïn zu therapeutischer Benutzung gelangt.

Gewinnung der amorphen Nebenbasen.

Die amorphen Nebenalkaloide des Cocaïns lassen sich auf verschiedene Art durch Krystallisation von Cocaïn abtrennen. Zweckmässig geschieht ihre Gewinnung in folgender Weise:

Cocablätter werden mit einer 20 proc. Sodalösung durchfeuchtet und dann mit Aether extrahirt, welcher das Cocaïn und die amorphen Basen aufnimmt. Durch Schütteln des Aethers mit verdünnter Salzsäure entzieht man ihm die gesammten Basen und führt sie in die wässerige Lösung über. Aus dieser werden sie durch Zusatz von Soda wieder gemeinsam ausgefällt.

Diese Fällung entspricht dem sogenannten Rohcocaïn des Handels und enthält je nach der Art der angewendeten Blätter neben Cocaïn variable Mengen der amorphen Alkaloide *).

Löst man dieses Gemenge — bezw. auch Rohcocaïn — in der Wärme in wenig Alkohol, so krystallisirt nach dem Erkalten und längerem Stehen das Cocaïn grösstentheils heraus, während die amorphen Basen in Lösung bleiben und durch Abdampfen des Alkohols gewonnen werden.

Diese und ähnliche in der Technik seit längerer Zeit in Anwendung befindlichen Methoden zur Reindarstellung des Cocaïns aus Blättern oder aus Rohcocaïn liefern die im Folgenden in Betracht kommenden „amorphen Nebenbasen" des Cocaïns, welche bisher als recht unliebsame Nebenproducte angesehen worden sind.

Diese amorphen Nebenbasen lassen sich für die Alkaloidtechnik zu Gute machen,

*) Auch das nach Vulpius (Realencykl. der gesammten Pharmacie, Bd. III S. 181) zur Bestimmung des Cocaïns aus Blättern angegebene Verfahren liefert nicht reines Cocaïn, sondern ein Gemisch von Cocaïn und amorphen Basen.

indem durch Spaltung derselben leicht und in reichlicher Menge Ecgonin gewonnen werden kann. Dieses lässt sich sodann in Benzoylecgonin überführen. Da letzteres sich nach bekannten Methoden in Cocaïn umwandeln lässt, so ergiebt sich hieraus eine einfache Methode, Cocaïn auf künstlichem Wege aus bisher werthlosen Abfallproducten zu erzeugen.

Darstellung von Ecgonin.

Die amorphen Nebenbasen des Cocaïns erleiden leicht eine Spaltung, bei der sie in organische Säuren und Ecgonin, die meisten unter gleichzeitiger Bildung von Methylalkohol, zerfallen. Diese Spaltung kann sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien und alkalische Erden — theilweise und unvollkommen sogar durch überhitzten Wasserdampf — bewerkstelligt werden.

Am vortheilhaftesten ist es, die Spaltung durch Kochen mit Salzsäure zu bewerkstelligen. Die Concentration und die Mengen der überschüssigen Salzsäure sind dabei von nur geringer Bedeutung, doch geben wir der Salzsäure von 1,1 bis 1,2 spec. Gew., die wir in beträchtlichem Ueberschuss anwenden, den Vorzug. Je nach der Concentration der Säure und den angewendeten Mengenverhältnissen vollendet sich die Reaction in kürzerer Zeit oder in 1—2 Stunden. Die bei der Spaltung ausgeschiedenen organischen Säuren werden nach dem Erkalten abfiltrirt und das das salzsaure Ecgonin enthaltende Filtrat zur Trockne verdampft. Der Salzrückstand, mit etwas warmem Alkohol gewaschen, ist fast reines salzsaures Ecgonin, aus dem durch die äquivalente Menge Alkali oder Alkalicarbonat die Base freigemacht wird. Die letztere wird, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Darstellung von Benzoylecgonin.

Das auf vorbeschriebene Weise hergestellte Ecgonin lässt sich leicht in Benzoylecgonin verwandeln. Die Benzoylirung kann sowohl durch Benzoylchlorid wie durch Benzoësäureanhydrid, und sowohl mit Ecgonin in trockenem Zustande als auch bei Gegenwart von etwas Wasser bewerkstelligt werden.

Hierunter geben wir eine Methode, welche für die Benzoylirung als besonders geeignet erscheint. Wir beschränken uns indess für die Darstellung von Benzoylecgonin keineswegs weder auf den Gebrauch des Benzoësäureanhydrids, da z. B. auch Benzoylchlorid gute Dienste leistet, noch auf die in dieser Vorschrift angegebenen exacten Mengen- und Reactionsverhältnisse, da wir auch mit anderen Mengenverhältnissen, namentlich auch mit mehr Benzoësäureanhydrid, sowie unter etwas abgeänderten Arbeitsbedingungen, namentlich auch unter Ausschluss von Wasser, ganz brauchbare Resultate erzielt haben. Am zweckmässigsten verfährt man in folgender Weise:

Eine bei Siedetemperatur gesättigte wässerige Lösung von Ecgonin (ca. 2 Theile Ecgonin auf 1 Theil Wasser) — 1 Molecül — wird mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Benzoësäureanhydrid (1 Molecül) versetzt und zur Vollendung der Reaction kurze Zeit, etwa $1/2$ bis 1 Stunde, auf der Siedetemperatur der Mischung erhalten.

Zur Entfernung der gebildeten Benzoësäure aus der Reactionsmasse wird diese nach dem Erkalten einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Die rückständige wässerige Lösung erstarrt schon beim Schütteln oder nach kurzem Stehen zu einem Krystallbrei von Benzoylecgonin.

Die Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit sehr wenig Wasser ausgewaschen. Die zurückbleibenden Krystalle sind Benzoylecgonin mit allen Eigenschaften des bisher bekannten.

Die Mutterlauge enthält das der Benzoylirung entgangene Ecgonin. Sie kann entweder direct zu neuen Benzoylirungen oder zur Wiedergewinnung des Ecgonins benutzt werden.

Die vorstehend angegebene, leicht und glatt verlaufende Benzoylirung des Ecgonins legt die Frage nahe, wesshalb eine solche Benzoylirung Merck (Ber. d. chem. Ges. XVIII, S. 2953) nicht gelang. Zum Theil lag dies in der Anwendung solcher Methoden seitens Merck's, z. B. Behandlung von Ecgonin mit Benzoësäure, Wasser und etwas Salzsäure, welche überhaupt nicht zum Ziel führen, zum Theil aber auch, wie bei dem Versuch mit trockenem Ecgonin und Benzoësäureanhydrid, der ja nach Obigem Benzoylecgonin, wenn auch in ungemein viel schlechterer Ausbeute als bei gleicher Anwesenheit von Wasser liefert

wohl darin, dass die Zeitdauer der Reaction zu kurz gewählt wurde. Genaueres über den Grund des Misslingens von Merck's Versuchen lässt sich bei der Kürze seiner Mittheilungen nicht angeben. Seine eigene Bemerkung (l. c.): „die dahin zielenden Versuche führten jedoch nicht zum gewünchten Ziel und wurden auch schon desshalb nicht fortgesetzt, weil die Trennung des Benzoylecgonin vom Ecgonin einige Schwierigkeiten bieten musste," lässt die Vermuthung zu, dass die Versuche überhaupt nicht genügend weit und wahrscheinlich auch nur mit ungenügenden Mengen Materials durchgeführt wurden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Ecgonin durch Spaltung der amorphen Basen, welche bei der Darstellung des Cocaïns aus Cocablättern oder bei dessen Reinigung gewonnen werden, mittelst Säuren, Alkalien, alkalischen Erden oder gespannten Wasserdampfes.
2. Verfahren zur Ueberführung des nach Anspruch 1. erhaltenen Ecgonins in Benzoylecgonin durch Behandlung von Ecgonin mit Benzoësäureanhydrid oder Benzoylchlorid für sich oder bei Gegenwart von Wasser.

Fr. P. 192463. Nähere Angaben über obige Reactionen, welche zur Darstellung von Cocaïn technisch verwerthet zu werden scheinen, gaben die Patentinhaber Ber. XXI 3196. Vergl. ferner C. Liebermann, Ber. XXI 2343, W. Merck, Ber. XVIII 2952. Bezüglich der neben Cocaïn in den Cocablättern vorkommenden Alkaloïde vergl. C. Liebermann, Ber. XXI 2342, XXII 672, 2661, sowie Hesse, Ber. XXII 665. Nach eingehenden Untersuchungen von A. Einhorn scheint dem Ecgonin die Formel $C_5 H_7 N CH_3 CH OH - CH_2 CO_2H$ dem Cocaïn die Formel $C_5 H_7 N CH_3 CH O CO C_6 H_5 - CH_2 - CO_2 CH_3$ zuzukommen, welche die Synthese des letzteren aus Ecgonin nach diesem oder dem Verfahren des folgenden Patents leicht verständlich macht.

No. 47713. Kl. 12. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE in WALDHOF bei MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Alkaloiden aus den Estern des Ecgonins durch Einführung von Säureradikalen in die letzteren.

Erloschen März 1891.

Vom 3. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 31. Januar 1889. — Ertheilt d. 15. Mai 1889.

1. Darstellung des Ecgoninmethylesters. 1 kg salzsaures Ecgonin wird mit 10 kg absolutem Methylalkohol auf 60° erhitzt und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung während 2—3 Stunden eingeleitet. Die Flüssigkeit wird abkühlen gelassen, mit 10 kg Aether versetzt, wobei der salzsaure Ecgoninmethylester auskrystallisirt, während unangegriffenes Ecgonin in der Lösung verbleibt. Die Krystalle des salzsauren Esters werden abfiltrirt, mit etwas Aether gewaschen und getrocknet. Der salzsaure Ecgoninmethylester ist in absolutem Alkohol, Aether, Benzol und Benzin schwer löslich, in Wasser sehr leicht löslich, mit Alkalien nicht fällbar und durch solche leicht zersetzlich in Ecgonin und Methylalkohol. Starke Mineralsäuren führen in der Wärme ebenfalls diese Zersetzung herbei.

2. Darstellung des Cocaïns aus salzsaurem Ecgoninmethylester und Benzoylchlorid. 1 kg salzsaurer Ecgoninmethylester wird fein gepulvert, mit 1 kg Benzoylchlorid einige Stunden in einem Glaskolben in kochendem Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäuregasentwicklung nachgelassen hat und die Mischung zusammengeschmolzen ist. Die Schmelze wird in 10 l kalten Wassers vertheilt, wobei sich Benzoësäure abscheidet. Diese wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Sodalösung niedergeschlagen, das ausfallende Cocaïn mit Wasser gewaschen, getrocknet und in bekannter Weise gereinigt. Es besitzt alle Eigen-

schaften des natürlichen Cocaïns. Aus der alkalischen Lauge kann durch Eindampfen derselben und Extraktion des Verdampfungsrückstandes mit Alkohol Ecgonin wiedergewonnen werden.

3. In gleicher Weise, wie unter 1. beschrieben wurde, wird unter Anwendung von Aethylalkohol (statt Methylalkohol) aus salzsaurem Ecgonin der salzsaure Ecgoninäthylester dargestellt und unter den gleichen Bedingungen, wie unter 2. angegeben ist, in Benzoylecgoninäthylester verwandelt, welcher Cocäthylin oder Homcocaïn genannt wird.

4. Aus gleichen Gewichtstheilen salzsaurem Ecgoninmethylester und Orthophtalylchlorid erhält man unter Entwickelung von Salzsäuregas bei 5stündigem Erwärmen im kochenden Wasserbade eine halbfeste Schmelze, welche, in Sodalösung vertheilt, den freien Phtalyldiecgoninmethylester

$$C_6H_4 \begin{matrix} .\ CO\ .\ C_{10}H_{16}NO_3 \\ .\ CO\ .\ C_{10}H_{16}NO_3 \end{matrix}$$

in Form eines Harzkuchens ergiebt. Die freie Base mit Bromwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung neutralisirt, ergiebt ein bromwasserstoffsaures Salz in kleinen körnigen Krystallen. Die freie Base ist in Wasser unlöslich, in Sprit leicht löslich. Die Salze mit Mineralsäuren sind leicht löslich in Wasser.

5. Gleiche Gewichtstheile salzsaurer Ecgoninmethylester und Isovalerylchlorid werden am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Die Reaction geht unter lebhafter Entwickelung von Salzsäuregas vor sich und ist in $^1/_2$ Stunde beendigt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gegossen und mit Soda der freie Isovalerylecgoninmethylester

$$C_5H_9O\ .\ C_{10}H_{16}NO_3$$

in Form eines Oeles ausgefällt. Dieses wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, in absoluter alkoholischer Lösung mit Jod- oder Bromwasserstoffsäure neutralisirt. Es krystallisiren beide Salze in schönen Krystallblättern. Die Salze dieser Verbindungen mit Mineralsäuren sind in Wasser löslich. Schwer löslich ist das Ferrocyanat. Das freie Alkaloid ist in Wasser schwer löslich.

6. Phenylacetylchlorid und salzsaurer Ecgoninmethylester werden zu gleichen Theilen in einem Glaskolben im kochenden Wasserbade während 4 Stunden erhitzt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gegossen, der gebildete Phenylacetylecgoninmethylester

$$C_6H_5CH_2CO\ .\ C_{10}H_{16}NO_3$$

mit Soda gefällt. Die freie Base fällt ölig aus und wird in absoluter alkoholischer Lösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Auf Zusatz von etwas Aether fällt das jodwasserstoffsaure Salz in kleinen Blättchen aus. Das jod- und bromwasserstoffsaure Salz sowie das schwefelsaure Salz des Phenylacetylecgoninmethylesters sind in Wasser leicht löslich. Die freie Base ist ölig, in Wasser unlöslich und in Sprit leicht löslich. Die genannten neuen Alcaloïde sollen zu medicinischen Zwecken Anwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkaloiden durch Einwirkung des Chlorids, Bromids oder Anhydrids der Benzoësäure Phtalsäure, Phenylessigsäure, Isovaleriansäure auf den Methyl- oder Aethylester des Ecgonins oder deren Salze in der Wärme und Isolirung des Cocaïns bezw. der mittelst der genannten Säuren entstandenen Verbindungen der Ecgoninester durch Fällen mit Alkalien.

Vergl. A. Einhorn und O. Klein Ber. XXI 3335. Das Verfahren, Cocain aus Ecgonin durch Methyliren und darauffolgendes Benzoyliren darzustellen, scheint nicht so befriedigende Resultate zu liefern, wie das umgekehrte des vorhergehenden Patents 47602.

No. 48274. Kl. 12. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE in WALDHOF bei MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten des Benzoylecgonins und des Ecgonins, genannt Cocaylbenzoyloxyessigsäure und Cocayloxyessigsäure.

Erloschen Februar 1891.

Vom 9. October 1888 ab.

Ausgelegt d. 11. Februar 1889. — Ertheilt d. 26. Juni 1889.

Die Spaltungsproducte des Cocaïns: Benzoylecgonin und Ecgonin gehen bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in verdünnter wässeriger Lösung in um 1 Kohlenstoffatom und 2 Wasserstoffatome ärmere stickstoffhaltige Säuren über. Die Säure aus Benzoylecgonin, welche wir Cocaylbenzoyloxyessigsäure nennen und die nach der Formel $C_{15}H_{17}NO_4$ zusammengesetzt ist, krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in Prismen vom Schmelzpunkte ca. 230°. Die Säure aus Ecgonin wird Cocayloxyessigsäure genannt; sie ist nach der Formel $C_8H_{13}NO_3$ zusammengesetzt und bildet weisse Krystalle, die bei ca. 233° schmelzen. Diese Verbindungen, welche zugleich saure und basische Eigenschaften besitzen, bilden Salze und Ester, die zum Theil eigenthümliche physiologische Wirkungen zeigen, und zu medicinischen Zwecken verwendet werden sollen.

Beispiel I. Wenn man 50 Theile Benzoylecgonin in Wasser oder verdünnten kohlensauren Alkalien auflöst und in stark verdünnter wässeriger Lösung mit 69 Theilen Kaliumpermanganat, die ebenfalls in Wasser gelöst sind, vorsichtig oxydirt, das überschüssige Permanganat mit Alkohol zerstört, vom Braunstein abfiltrirt, und die vorsichtig salzsauer gemachte Flüssigkeit eindunstet, so lässt sich aus dem Rückstand durch Extraction mit absolutem Alkohol das salzsaure Salz der Cocaylbenzoyloxyessigsäure gewinnen, welches bei 217—218° schmilzt. Wenn man die salzsaure Flüssigkeit jedoch mit Ammoniak versetzt und dann eindunstet, so scheidet sich die freie Cocaylbenzoyloxyessigsäure direct ab. Löst man die Cocaylbenzoyloxyessigsäure oder ihre Salze in Methyl-, Aethyl-, Propyl-, etc. -alkohol auf und leitet Salzsäure ein, so entstehen Ester, die nach dem Eindunsten der Reactionsmasse, die wieder in Wasser gelöst wird, mit alkoholischen Flüssigkeiten abgeschieden werden können. Der Methyl- und Aethylester sind flüssig, die Propylverbindung ist fest und schmilzt bei ca. 56—58°. Alle diese Substanzen geben mit Säuren, zumal mit den Halogenwasserstoffsäuren gut krystallisirende Salze.

Beispiel II. Oxydirt man vorsichtig und unter beständigem Umrühren 6 Theile Ecgonin, die in 1500 Theilen Wasser gelöst sind, direct oder in alkalischer Lösung mit 27 Theilen übermangansaurem Kali, die man in 900 Theilen Wasser aufgelöst hat, und zerstört hernach das überschüssige Oxydationsmittel mit Alkohol, filtrirt vom Braunstein ab, neutralisirt mit Salzsäure und dunstet ein, so lässt sich aus dem Rückstand mit Alkohol das salzsaure Salz der Cocayloxyessigsäure in der Regel als Oel, aber auch häufig, zumal wenn man dafür sorgt, dass der Rückstand ganz trocken ist, in festem Zustand isoliren; man erhält das Salz aus der methylalkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether in farblosen Krystallen, und kann daraus z. B. mit Silberoxyd und nachheriger Behandlung mit Schwefelwasserstoff etc. die freie Cocayloxyessigsäure abscheiden, die in Wasser äusserst leicht löslich ist und aus wässerigem Methylalkohol auf Zusatz von Aether oder aus Sprit in langen Nadeln krystallisirt, die nach der Formel $C_8H_{13}NO_3$ zusammengesetzt sind.

Charakteristisch für diese Säure ist ihr Golddoppelsalz, welches aus Wasser in wasserhaltigen, glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 211° krystallisirt.

Die Cocayloxyessigsäure entsteht auch aus der Benzoylcocayloxyessigsäure durch Erwärmen mit Salzsäure oder Alkalien und alkalischen Erden, Carbonaten etc.

Die Präparate sollen in der Medicin Anwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Cocaylbenzoyloxyessigsäure und der Cocayloxy-

essigsäure durch Oxydation des Benzoylecgonins bezw. Ecgonins und zur Ueberführung derselben in Ester.

Vergl. Einhorn, Ber. XXI 3029, 3441. Die Verbindungen, welche technische Verwendung nicht gefunden haben, besitzen die Formeln $C_5H_7NCH_3 - CHO(COC_6H_5).COOH$ resp. $C_4H_7NCH_3CHOH.CO_2H$.

No. 48273. Kl. 12. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE in WALDHOF bei MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Cocaïnhalogenalkylen.

Vom 9. October 1888 ab.

Ausgelegt d. 11. Februar 1889. — Ertheilt d. 26. Juni 1889.

Cocaïn addirt schon in der Kälte, aber leichter bei mehrstündigem Erhitzen unter Druck molekulare Mengen Halogenalkyle. Diese neuen Verbindungen sind meistens schön krystallisirt und physiologisch wirksam.

Beispiele: Erwärmt man 30 Gewichtstheile Cocaïn mit 14 bis 15 Gewichtstheilen Methyljodid im Autoclaven 2 Stunden auf 100°, so entsteht das Cocaïnjodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4CH_3J$, welches aus absolutem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 164° krystallisirt.

In Wasser suspendirt geht es durch Schütteln mit Chlorsilber in Cocaïnchlormethylat über $C_{17}H_{21}NO_4CH_3Cl$, welches sich aus absolutem Alkohol bei Zusatz von Aether in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 152,5° abscheidet.

Erwärmt man äquivalente Mengen Cocaïn und Brommethyl im Autoclaven 2 Stunden auf 100°, so entsteht das Cocaïnbrommethylat, welches z. B. aus Alkohol in weissen Krystallen erhalten werden kann.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Cocaïnhalogenalkylen durch Einwirkung der Chloride, Bromide und Jodide des Methylalkohols, Aethylalkohols, Propylalkohols und Butylalkohols etc. auf Cocaïn bei 100°.

No. 55338. Kl. 12. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE in WALDHOF bei MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Isoecgonin und Derivaten desselben.

Vom 18. Februar 1890 ab.

Ausgelegt d. 30. Juni 1890. — Ertheilt d. 15. December 1890.

Wenn man Cocaïn, ferner die mit demselben in den Cocablättern vorkommenden sogenannten Nebenalkaloide, deren Muttersubstanz Ecgonin ist, oder die Spaltungsproducte dieser Alcaloide, wie Cinnamylecgonin, Benzoylecgonin, Ecgoninmethylester und Ecgonin selbst mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden, wie Natronlauge, Soda oder Aetzbaryt, oder mit ähnlich wirkenden Substanzen behandelt, so gehen sie nicht in Ecgonin, dessen Schmelzpunkt bei 198° liegt, sondern in eine damit isomere Substanz vom Schmelzpunkt 257° über, die wir Isoecgonin nennen. Das salzsaure Salz dieses Isoecgonins ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer in Alkohol und ist dadurch ausgezeichnet, dass es ein bei 220° schmelzendes Golddoppelsalz giebt, während das Ecgoningolddoppelsalz wasserhaltig bei 71°, wasserfrei bei 220° schmilzt, und dass es ferner im Gegensatz zum salzsauren Ecgonin,

die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts dreht.

Beispiele:

I. Kocht man 100 g Cocaïn mit 100 g Aetzalkali und 200 g Wasser 70 Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine klare Lösung, aus der man mit Salzsäure Benzoësäure ausfällt, deren letzte Reste man durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Dunstet man die saure Lösung nun zum Trocknen und extrahirt mit Sprit, so geht salzsaures Isoecgonin in Lösung, welches nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels zurückbleibt.

II. Kocht man gleiche Theile der amorphen Nebenalkaloide des Cocaïns und Aetzkali mit zwei Theilen Wasser 18 Stunden auf dem Wasserbade, so bleibt nur ein geringer Theil ungelöst, der hauptsächlich aus einem amorphen Alkaloid besteht und abfiltrirt wird. Versetzt man das Filtrat nun mit Salzsäure, so fallen organische Säuren aus, deren letzte Antheile man durch Extraction mit Aether entfernt; dunstet man nachher ein, so hinterbleibt ein fester Rückstand, aus dem sich das salzsaure Ecgonin durch Ausziehen mit Sprit gewinnen lässt.

III. Kocht man gleiche Theile Benzoylecgonin und Aetzkali mit 4 Theilen Wasser 18 Stunden auf dem Wasserbade, säuert mit Salzsäure an, entfernt die ausgeschiedene Benzoësäure mit Aether und dunstet zur Trockne, so lässt sich mit Sprit dem festen Rückstande salzsaures Isoecgonin entziehen.

IV. Erwärmt man 1 g Ecgonin mit 1 g Aetzkali und 2 g Wasser 24 Stunden lang auf dem Wasserbade, säuert hierauf mit Salzsäure an und dunstet ein, so kann man dem festen Rückstande mittelst Sprit das salzsaure Isoecgonin entziehen.

In das Isoecgonin lassen sich mit grosser Leichtigkeit, wie sich gezeigt hat, Säure- und Alkoholradicale einführen. Alkylgruppen führt man zweckmässig ein, durch Auflösen oder Suspendiren des freien oder substituirten Isoecgonins in dem betreffenden Alkohol und nachheriges Einleiten von Salzsäure; die Säurereste lassen sich sowohl vermittelst der Anhydride als der Chloride der Säuren in das Isoecgonin oder seine Ester einführen.

Auf diese Weise kann man zu acylirten Ecgoninestern gelangen, welche mit den entsprechenden acylirten Ecgoninestern isomer sind und sämmtlich physiologisch wirksam sind und zum Theil zur Erzeugung lokaler Anaesthesie u. s. w. in der Medicin Verwendung finden sollen.

Beispiel I. Leitet man Salzsäure in salzsaures Isoecgonin, welches in Methylalkohol suspendirt ist, so löst es sich auf, die Flüssigkeit wird dabei anfangs warm, kühlt sich nachher aber wieder ab. Dunstet man sie ein, löst alsdann den Rückstand in Wasser und macht mit Soda alkalisch, so kann man z. B. mit Chloroform den Isoecgoninmethylester extrahiren, der sofort in prächtigen prismatischen Tafeln vom Schmelzpunkt 115° krystallisirt. Verwendet man statt des Methylalkohols Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- oder Amylalkohol, so entstehen die entsprechenden Isoecgoninester, welche sämmtlich farblose Krystalle darstellen und krystallisationsfähige Golddoppelsalze liefern. Erwärmt man einen Theil des Isoecgoninmethylesters mit zwei Theilen Benzoylchlorid kurze Zeit im Oelbade auf 150 bis 160°, so entsteht der Benzoylisoecgoninmethylester, den wir Isococaïn nennen. Zur Isolirung wird das Reactionsproduct noch warm in Wasser eingetragen, die Benzoësäure, die sich dabei bildet, entfernt und mit Soda das Isococaïn ölig ausgefällt. Dasselbe kann in festem Zustande erhalten werden und schmilzt dann bei ca. 44°, während gewöhnliches Cocaïn bei 98° schmilzt. Das Isococaïn bildet prächtig krystallisirende Salze. Das salzsaure Isococaïn krystallisirt z. B. aus Wasser in prismatischen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 205° und ist viel schwerer löslich als das salzsaure Salz des gewöhnlichen Cocaïns. Besonders schwer löslich ist auch das salpetersaure und jodwasserstoffsaure Isococaïn. Das Golddoppelsalz des Isococaïns schmilzt bei 149°.

Lässt man auf ähnliche Weise Benzoylchlorid einwirken auf Isoecgoninäthylester, -propyl-, -isobutyl- und -amylester, so entstehen die folgenden neuen Verbindungen, deren salzsaure Salze wasserhaltig und schwerer löslich sind als die isomeren Verbindungen, die sich vom gewöhnlichen Ecgonin ableiten.

Salzsaurer Benzoylisoecgoninäthylester, Schmelzp. 215°.

Salzsaurer Benzoylisoecgoninpropylester, Schmelzp. 220°.

Salzsaurer Benzoylisoecgoninisobutylester, Schmelzp. 201°.

Salzsaurer Benzoylisoecgoninamylester, Schmelzp. 217°.

Auch andere Säurechloride wirken mit grosser Leichtigkeit auf den Isoecgoninester ein; so enstehen z. B. beim Erwärmen des Methylesters mit Isovalerylchlorid, Zimmtsäurechlorid und Phtalylchlorid neue Alkaloide. Das bromwasserstoffsaure Salz des Isovalerylisoecgoninmethylesters bildet Blättchen und schmilzt bei 212°. Das salzsaure Salz des Cinnamylisoecgoninmethylesters bildet Nadeln und schmilzt bei 192°, und das jodwasserstoffsaure Salz der Phtalylverbindung hat den Schmelzpunkt 241°.

Beispiel II. Erwärmt man Isoecgonin mit Benzoylchlorid oder trägt man in die Lösung von 2 Theilen Isoecgonin in ca. 100 Theilen Wasser allmählich ca. 2 Theile Benzoësäureanhydrid ein und erwärmt dabei etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, so entsteht Benzoylisoecgonin. Zur Isolirung entfernt man überschüssiges Anhydrid und freie Benzoësäure durch Ausschütteln mit Aether, es bleibt dann das Benzoylisoecgonin zurück, welches man durch Ueberführung in das salzsaure Salz, welches bei 244° schmilzt, oder in das Nitrat leicht zur Krystallisation bringen kann.

Löst oder suspendirt man das Benzoylisoecgonin in einem Alkohol, so kann man es leicht durch Einleiten von HCl-Gas erst esterificiren und beim Eindunsten der Flüssigkeit bleibt das salzsaure Salz des betreffenden Alkaloids zurück; so haben wir mit Methylalkohol das Isococaïn und mit anderen Alkoholen die folgenden Homologen dargestellt.

Salzsaurer Benzoylisoecgoninäthylester.

Dieses Salz krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in prächtigen, durchsichtigen Blättchen, Schmelzp. 215° C. Es verwittert an der Luft.

Das freie Alkaloid krystallisirt in weissen, harten Prismen, Schmelzp. 57° C.

Eine 2 proc. Lösung des Chlorhydrats dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 2 dcm Rohr um + 1,6°.

Salzsaurer Benzoylisoecgoninpropylester.

Dieses Salz krystallisirt in flachen, weissen Prismen, Schmelzpunkt 220° C.

Eine 2 proc. Lösung desselben dreht die Ebene des polarisirten Lichtes um 2,4°.

Salzsaurer Benzoylisoecgoninisobutylester

krystallisirt in verfilzten Nadeln, Schmelzpunkt 201° C. Eine 2.5 proc. Lösung desselben zeigt im 2 dcm Rohr eine Ablenkung von 2,3°.

Salzsaurer Benzoylisoecgoninamylester

krystallisirt in verfilzten Nadeln, krystallwasserfrei, Schmelzp. 217° C.

Eine 2,2 proc. wässerige Lösung des Salzes zeigt im 2 dcm Rohr eine Ablenkung von + 1,7°

Die neuen Alkaloide sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden, insbesondere ist das Isococaïn dadurch von dem gewöhnlichen Cocaïn ausgezeichnet, dass man damit viel schneller Anästhesie zu bewirken vermag.

Patent-Anspruch:

1. Die Darstellung von Isoecgonin durch Einwirkung ätzender Alkalien, wie Kalilauge und Natronlauge oder alkalischer Erden, wie Aetzbaryt, oder kohlensaurer Salze, wie Soda etc., auf Cocaïn, Ecgonin und die vom Ecgonin sich ableitenden sogenannten Nebenalkaloide des Cocaïns und auf die Spaltungsproducte des Cocaïns und der Nebenalkaloïde, gemäss dem im Anspruch 1. des Patentes No. 47 602 angegebenen Verfahren, wobei indessen die Einwirkung des Alkali solange fortgesetzt wird, bis das Isoecgonin zum Hauptproduct des Verfahrens geworden ist.
2. Die Darstellung von Isococaïn, Benzoylisoecgoninäthyl-, -propyl-, -isobutyl- und amylester durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Isoecgoninester und durch Esterificirung des Benzoylecgonins vermittelst der Alkohole und Salzsäure.
3. Die Darstellung von Isovaleryl-, -cinnamyl- und phtalylisoecgoninmethylester

durch Einwirkung von Isovalerylchlorid, Cinnamylchlorid und Phtalylchlorid auf Isoecgoninmethylester.

Nähere Angaben über die rechtsdrehenden Isomeren des Ecgonins, Benzoylecgonins, Cocaïns etc. machten A. Einhorn und A Marquart Ber. XXIII 468, 979.

PATENTANMELDUNG R. 5086. Kl. 12. J. D. RIEDEL in BERLIN.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Mercaptol aus Aethylmercaptan und Aceton*).

Versagt August 1889.

Vom 14. März 1889.

An Stelle der von Baumann für die Condensation von Aceton und Aethylmercaptan benutzten Salzsäure oder des Chlorzinks wird mehr oder weniger concentrirte Schwefelsäure verwendet, welche, nachdem sie den Condensationszweck erfüllt, bei der Oxydation des Mercaptols zu Sulfonal Verwendung findet.

In einem ca. 300 l fassenden mit Rührwerk versehenen und geschlossenen Kessel bringt man 58 kg Aceton und 124 kg Aethylmercaptan. Während sich das Rührwerk in Bewegung befindet und der Kessel von aussen gekühlt wird, lässt man allmählich 35 kg Schwefelsäure (66° B.) während 6 Stunden einfliessen, wobei die Temperatur nicht über 25—30° steigen darf. Dann giebt man 100 kg Wasser in den Kessel und lässt durch einen oberen Hahn das aufschwimmende Mercaptol, durch einen unteren die verdünnte Schwefelsäure zu der als Oxydationsflüssigkeit dienenden Permanganatlösung fliessen.

An Stelle der 66° Schwefelsäure kann man solche bis zu 40° B. verdünnt anwenden, nur ist dann entsprechend mehr erforderlich.

Patent-Anspruch:

Condensation von Aceton und Aethylmercaptan zu Mercaptol mittelst mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure.

Das Verfahren ist technisch nicht ausführbar, da concentrirte Schwefelsäure auf Mercaptan zersetzend einwirkt und Aceton condensirt.

No. 46333. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Mercaptolen.

Erloschen November 1889.

Vom 7. Juli 1888 ab.

Von Baumann ist (Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, S. 884) die Darstellung der Mercaptole durch Condensation von Mercaptanen (Alkylsulfhydraten) und Ketonen beschrieben worden.

Ferner hat Baumann (Ber. XIX, S. 2815) diese Mercaptole durch Oxydation in die Disulfone übergeführt, und Kast hat dann durch physiologische Versuche die Vorzüglichkeit der letzteren als schlaferzeugende Mittel nachgewiesen.

Diese unter dem Namen „Sulfonal" in den Handel gebrachten Producte lassen sich nun vermöge des bei der Darstellung des Mercaptans auftretenden unangenehmen Geruches nur mit grösster Schwierigkeit bereiten und führte diese Darstellung bisher zu grossen Unzuträglichkeiten.

*) Vergl. Mon. scient. 1889 S. 701.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich die Mercaptole sehr leicht und glatt unter Vermeidung der Darstellung und Isolirung der Mercaptane dann bilden lassen, wenn man die von Bunte (Ber. VII, S. 646) beschriebenen alkyl-unterschwefligsauren Salze in Gegenwart von Aceton mit Salzsäure behandelt. Es bilden sich durch Spaltung der alkyl-unterschwefligsauren Salze saure schwefelsaure Salze und Alkylsulfhydrate (Mercaptane), welche bei ihrer Entstehung sofort durch das vorhandene Aceton zu dem weniger stark und unangenehm riechenden Mercaptol condensirt werden.

Darstellung des Methylmercaptols des Acetons.

26 kg methyl-unterschwefligsaures Natron, dargestellt durch Einwirkung von Methylchlorid oder Bromid auf eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natron werden mit 5 kg Aceton und ca. 50 kg alkoholischer Salzsäure versetzt.

Nach mehrstündigem Stehen oder mässigem Erhitzen in einem geschlossenen Kessel ist die Condensation vollendet und ca. 70 % der theoretischen Menge an ganz reinem Mercaptol gebildet worden.

Zu der alkoholischen Lösung setzt man so lange Wasser hinzu, bis alles Mercaptol als Oel ausgefallen ist, und verwendet das durch Abscheidung gewonnene Product sofort zur Darstellung des Sulfonals, indem man es mit übermangansaurem Kali oxydirt.

Wird in obigem Beispiel das methyl-unterschwefligsaure Natron durch die äquivalente Menge äthyl-unterschwefligsaures Natron ersetzt, so gelangt man bei Einhaltung der übrigen Bedingungen zu dem Aethylmercaptol des Acetons.

Der Haupteffect, den man unter Anwendung dieses Verfahrens zur Darstellung der Mercaptole überhaupt bezw. des Sulfonals erzielt, ist die Umgehung der wegen des unangenehmen Geruches mit so grossen Schwierigkeiten verbundenen Darstellung des Mercaptans, indem hier ohne Isolirung desselben sofort das weniger unangenehm riechende Mercaptol gebildet und, da die auf diese Weise erzielten Ausbeuten sehr gross sind, dasselbe dazu noch sehr billig erzeugt wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Methyl- und Aethylmercaptol des Acetons durch Einwirkung von Salzsäure auf methyl- und äthyl-unterschwefligsaure Salze und Aceton.

Fr. P. 191894.

Der Zweck des Patents, den mit Darstellung von Mercaptan verbundenen unangenehmen Geruch zu vermeiden, wurde nicht erreicht.

No. 49073. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Diäthylsulfonmethyläthylmethan.

Vom 9. November 1888 ab.

Ausgelegt d. 20. Mai 1889. — Ertheilt d. 21. August 1889.

Wir haben gefunden, dass das bis jetzt nicht beschriebene, unbekannte Diäthylsulfonmethyläthylmethan, welches in Folge seiner hervorragenden therapeutischen Wirkungen in technischer Hinsicht ein grosses Interesse für sich beansprucht, nach drei verschiedenen Verfahren erhalten werden kann.

Man condensirt entweder das Methyläthylketon mit Aethylsulfhydrat und oxydirt das neue Mercaptol zu dem neuen Sulfon oder stellt zunächst Diäthylsulfonmethylmethan bezw. Diäthylsulfonäthylmethan durch Condensation von Aethylsulfhydrat mit Propionaldehyd oder Aethylsulfhydrat mit Acetaldehyd und Oxydation der so erhaltenen Mercaptole dar.

Durch Aethylirung bezw. Methylirung der auf diese Weise resultirenden Sulfone

gelangt man schliesslich zu dem gewünschten neuen Sulfon: Diäthylsulfonmethyläthylmethan.

1. Verfahren zur Darstellung von Diäthylsulfonmethyläthylmethan, von Methyläthylketon ausgehend.

Methyläthylketon wird zu der berechneten Menge Aethylmercaptan gegeben und in das Gemisch trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reactionsgemenge wird nach mehrstündigem Stehen mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und durch Rectificiren gereinigt: es siedet unzersetzt bei 198 bis 203°.

Das so erhaltene Mercaptol des Methyläthylketons wird behufs Ueberführung in das Sulfon mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Permanganat unter Zusatz von etwas Säure so lange versetzt, bis keine Entfärbung des Permanganats mehr erfolgt. Darauf wird aufgekocht und filtrirt.

Aus dem Filtrat krystallisirt nach dem Einengen desselben das Diäthylsulfonmethyläthylmethan in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 76° aus. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, sowie in Aether, Alkohol und Benzol. Es ist geruchlos, besitzt jedoch einen schwach bitteren Geschmack.

2. Verfahren zur Darstellung von Diäthylsulfonmethyläthylmethan, vom Acetaldehyd ausgehend.

Moleculare Mengen von Acetaldehyd und Aethylsulfhydrat werden zusammengegeben und in das Gemisch trockenes Salzsäuregas eingeleitet.

Das Reactionsproduct, welches auf bekannte Weise isolirt wird, siedet unzersetzt bei 186—188°. Dasselbe lässt sich mit Leichtigkeit in das entsprechende Sulfon (Diäthylsulfonmethylmethan) überführen.

Die Oxydation geschieht in der gleichen Weise, wie wir es unter Beispiel 1. ausführlich beschrieben haben.

Das so erhaltene Sulfon krystallisirt in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 75,5°, es ist leicht löslich in Wasser und den sonstigen Lösungsmitteln.

Zur Ueberführung des Diäthylsulfonmethylmethans in das Diäthylsulfonmethyläthylmethan werden 7 Theile des Sulfons in 20 Theilen Wasser gelöst, 2,5 Theile festes Aetznatron hinzugefügt und die klare Lösung mit 5 Theilen Aethyljodid tropfenweise versetzt. Es wird dann zur Vollendung der Reaction eine Stunde am Rückflusskühler gekocht.

Beim Erkalten scheidet sich das Sulfon in glänzenden Blättchen aus. Die Alkylirung geht sehr glatt vor sich und können etwa vorhandene Spuren nicht angegriffener Substanz mit Leichtigkeit von dem Reactionsproduct getrennt werden, da letzteres bedeutend schwerer in Wasser löslich ist als ersteres.

Man hat so zur Erzielung eines reinen Productes nur nöthig, dasselbe aus Wasser einmal umzukrystallisiren.

3. Verfahren zur Darstellung des Diäthylsulfonäthylmethylmethans, vom Propionaldehyd ausgehend.

Wird an Stelle des in 2. verwendeten Acetaldehyds die äquivalente Menge Propionaldehyd angewendet, so erhält man zunächst bei der Condensation unter Einhaltung derselben Versuchsbedingungen das Mercaptol des Propionaldehyds.

Dasselbe, ein unangenehm riechendes, bei 190—200° siedendes Oel, lässt sich sehr leicht nach den schon wiederholt angegebenen Verfahren mit Permanganat in das Diäthylsulfonäthylmethan vom Schmelzpunkt 77° überführen.

Dieses Sulfon krystallisirt in weissen milchigen Prismen und ist leicht löslich in Wasser und den sonstigen Lösungsmitteln.

Zur Ueberführung desselben in das Diäthylsulfonäthylmethylmethan behandelt man es, wie es für das entsprechende Sulfon aus Acetaldehyd ausführlich angegeben ist, an Stelle des dort verwendeten Aethyljodids mit Methyljodid.

Auch hier geht die Alkylirung glatt vor sich und kann das Reactionsproduct von etwa nicht angegriffener Substanz vermöge ihrer Löslichkeitsverhältnisse leicht getrennt werden.

Dieses neue Sulfon (Diäthylsulfonmethyläthylmethan) unterscheidet sich nun sehr vortheilhaft von dem ihm homologen, von uns unter dem Namen „Sulfonal“ in den Handel gebrachten Diäthylsulfondimethylmethan dadurch, dass es ein wesentlich

kräftigeres Schlafmittel ist als jenes, und in vielen Fällen da wirkt, wo Sulfonal wirkungslos ist. Die Ursache hierfür ist in der Aethylgruppe zu suchen, welche unser neues Product von dem Sulfonal unterscheidet.

Nicht alle der Reihe der Disulfone angehörenden Producte haben hypnotische Eigenschaften, sondern diese sind bedingt durch die Constitution, wobei speciell die Zahl der in ihnen enthaltenen Aethylgruppen von Wesentlichkeit ist.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Ueberführung des Aethylmercaptols des Methyläthylketons in Diäthylsulfonäthylmethylmethan durch Oxydation mit oxydirenden Mitteln.
2. Verfahren zur Ueberführung der durch Condensation von Acet- bezw. Propionaldehyden mit Aethylmercaptan und Oxydation der so gebildeten Mercaptole erhaltenen Sulfone (Diäthylsulfonmethylmethan bezw. Diäthylsulfonäthylmethan) in Diäthylsulfonmethyläthylmethan durch Behandlung derselben mit Aethyl- bezw. Methylhaloiden in alkalischer, alkoholischer oder wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur mit oder ohne Druck.

A. P. 396526. Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Baumann A. to Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Fr. P. 194071.

E. P. 1888 No. 16333. Im Handel unter der Bezeichnung „Trional". (Bezüglich der Darstellung vergl. Fromm, Ann. 253 S. 148). Verbreiteter als obige immerhin etwas mühsam darstellbare Verbindung ist das niedere Homologe derselben, das Diäthylsulfondimethylmethan $(CH_3)_2 = C = (SO_2C_2H_5)_2$. Die (zufällig entdeckte) Eigenschaft desselben (A. Kast, Berl. Klin. Wochenschr 1888 No. 16) anscheinend ohne Nebenwirkungen einen normalen Schlaf zu erzeugen, haben ihm einen dauernden Platz unter den Arzneimitteln gesichert. Die Verbindung, welche unter der Bezeichnung „Sulfonal" von verschiedenen Fabriken (fast zum Selbstkostenpreise) in den Handel gebracht wird, wurde von Baumann entdeckt und beschrieben (Ber. XIX, 2808) und geniesst in Folge dessen Patentschutz nur in den Vereinigten Staaten (A. P. 391875. A. Baumann A. to Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Sie wird technisch durch Condensation von Aethylmercaptan und Aceton mit Chlorzink unter Wasserkühlung und Oxydation des Mercaptols mit überschüssigem Kaliumpermanganat dargestellt und entsteht auch durch Methyliren von Diäthylsulfonmethan (Fromm. l. c.). Die physiologische Untersuchung des Sulfonals seiner höheren und niederen Homologen und analoger Verbindungen (E. Baumann und A. Kast, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1890, S. 52) ergab, dass die schlaferregende Wirkung von der Anwesenheit von Aethylgruppen abhängig ist und mit der Zahl derselben zunimmt, sodass Diäthylsulfondiäthylmethan stärkere Eigenschaften (Tetronal, vergl. das folgende D. R. P. 49366) besitzt, während Dimethylsulfondimethylmethan wirkungslos ist.

In Folge dieses Verhaltens sind die amerikanischen Patente von Fr. Krüger A. to Leonhardt & Co. 401500, $C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$ und 401501 $(CH_3)_2 = C = (SO_2CH_3)_2$ werthlos.

No. 49366. Kl. 12. Dr. E. Baumann in Freiburg i. B.

(Uebertragen auf Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

Verfahren zur Darstellung von Diäthylmercaptol und eines neuen Sulfons aus demselben.

Vom 19. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 1. April 1889. — Ertheilt d. 18. September 1889.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, XIX, 2815, ist von Baumann dasjenige Disulfon beschrieben, welches durch Oxydation des Methylmercaptols des Acetons vermittelst Permanganats erhalten wird.

Das bis jetzt weder beschriebene noch bekannte Aethylmercaptol des Diäthylketons lässt sich nun nach Untersuchungen Baumann's nicht mit derselben Leichtigkeit, wie das oben genannte Mercaptol, zu einem neuen Disulfon oxydiren, sondern es sind

bei dessen Darstellung bedeutende Schwierigkeiten zu überwinden.

Zur Darstellung des neuen Aethylmercaptols des Diäthylketons und des daraus zu erhaltenden Diäthylsulfondiäthylmethans leitet man in eine mit Eis gekühlte Lösung von 14 kg Aethylsulfhydrat (Aethylmercaptan) und 10 kg Diäthylketon bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas ein. Die Condensation des Ketons mit dem Mercaptan zu dem Mercaptol verläuft glatt und ist in wenigen Stunden beendet.

Das sich auf Zusatz von Wasser aus dem Reactionsgemisch abscheidende Oel wird nach dem Abheben und dem mehrmaligen Waschen mit Natronlauge über Chlorcalcium getrocknet und durch Rectification im Vacuum gereinigt. Es siedet bei 225—230° und besitzt einen unangenehmen stark ätherischen Geruch.

Behufs Ueberführung desselben in das neue Disulfon wird es in verdünnter wässeriger Lösung mit einer 5 proc. Permanganatlösung und einer Säure, am besten Essigsäure versetzt, bis keine Entfärbung des Permanganats mehr stattfindet.

Durch Aufkochen der wässerigen Lösung, Filtriren und Einengen des Filtrates erhält man das neue Disulfon in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 89°.

Dasselbe ist vollständig geruch- und geschmaklos, wenig löslich in kaltem, leicht löslich dagegen in heissem Wasser, Aether, Alkohol und sonstigen Lösungsmitteln. Es schmilzt unter Wasser.

Dieses neue Disulfon soll zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des Diäthylmercaptols durch Einwirkung von Diäthylketon auf Aethylsulfhydrat bei Gegenwart von Salzsäure.
2. Verfahren zur Ueberführung des in Anspruch 1. geschützten Diäthylmercaptols durch Oxydation zu Diäthylsulfondiäthylmethan mit oxydirenden Mitteln.

Fr. P. 193438. E. P 1888 No. 12563. Vergl. das vorstehende D. R. P. 49073. Im Handel unter der Bezeichnung „Tetronal“.

No. 50586. Kl. 12. CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN (vorm. E. SCHERING) in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Chloralformamid.

Vom 3. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 4. Juli 1889. — Ertheilt d. 18. December 1889.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung einer neuen Verbindung, nämlich des Chloralformamids ($C_2HCl_3OCHONH_2$), der Kürze wegen „Chloralamid“ genannt.

Es ist bekannt, dass Chloral sich mit anderen Körpern verbindet; auch sind Verbindungen desselben mit einzelnen Säureamiden dargestellt und in der Literatur erwähnt worden. Die Verbindung Chloralformamid ist dagegen durchaus neu und bis jetzt noch von keiner anderen Seite dargestellt worden.

Bei den Versuchen, das Chloral mit Formamid zu verbinden, lag der Gedanke zu Grunde, dem ersteren die häufig nicht günstig wirkenden Eigenthümlichkeiten zu nehmen und einen Körper zu erhalten, der sich in Wasser leicht und unzersetzt löst, fäulnisswidrige Eigenschaften besitzt, der auf den Blutdruck und die Verdauung nicht störend wirkt, und dabei möglichst geschmacklos ist.

Dieses vorgesteckte Ziel dürfte in dem Chloralformamid nunmehr erreicht sein, das sich in seiner prompten physiologischen Wirksamkeit, welche wesentlich auf seiner leichten Löslichkeit, die, wie schon gesagt, ohne Zersetzung erfolgt, beruht, vor allen bis jetzt bekannt gewordenen Chloralverbindungen auszeichnet. Das Chloralformamid (Chloralamid) ist nicht nur ein vor-

zügliches, Fäulniss hinderndes Desinfections- und Conservirungsmittel, sondern auch ein sehr sicher wirkendes Hypnotikum. Dasselbe krystallisirt, je nach seinem Lösungsmittel, in verschiedener Krystallform, ist farblos und geruchlos, schmeckt schwach bitter und ist nicht ätzend.

Man gewinnt nach vorliegender Erfindung das Chloralformamid durch Einwirkung von Chloral (C_2HCl_3O) auf Formamid ($CHONH_2$) im Verhältniss ihrer Moleculargewichte. Die Mischung erwärmt sich und verdickt sich allmählich zu einer festen Krystallmasse, welche aus der neuen Verbindung von Chloralformamid ($Cl_2HCl_3O . CHONH_2$) besteht.

Löst man diese Masse in Wasser oder in einem der nachbenannten Lösungsmittel des Chloralformamids auf und lässt letzteres auskrystallisiren, so erhält man die Verbindung in farblosen und geruchlosen, bei etwa 115—116° C. schmelzenden Krystallen, welche löslich sind in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Glycerin und Aceton.

Diese neue Verbindung „Chloralformamid" löst sich im Gegensatz zu Chloralhydrat in Wasser, ohne auch nach längerer Zeit eine Zersetzung zu erleiden.

Das oben beschriebene Verfahren kann man auch dahin abändern, dass man das Chloralformamid, anstatt durch Einwirkung von Chloral auf Formamid, durch Behandeln von Chloralammoniak mit irgend einem Ameisensäureester bei mässiger Temperatur herstellt.

Patent-Ansprüche:

1. Darstellung von Chloralformamid (Chloralamid), gekennzeichnet durch die Einwirkung von Chloral auf Formamid.
2. Darstellung des in Anspruch 1. erwähnten Chloralformamids durch Einwirkung irgend eines Ameisensäureesters auf Chloralammoniak bei mässiger Temperatur.

Fr. P. 198251.

Das Handelsproduct, „Chloralamid" genannt, wurde (anfänglich in sehr viel höherem Grade als gegenwärtig) als Schlafmittel empfohlen, in welcher Eigenschaft es dem Chloralhydrat an Intensität der Wirksamkeit nachsteht, doch scheint es gegenwärtig nur in Specialfällen angewandt zu werden. Vergl. Hagen und Hüfter. Münchner med. Wochenschrift 1889, 30. Langaard, Therapeut. Monatsh., December 1889, Januar 1890.

PATENTANMELDUNG R. 5305. Kl. 12. S. RADLAUER in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von äthylirtem Chloralurethan (Somnal)*).

Vom 17. April 1888 ab. *Juni 1890 versagt.*

Werden gleiche Theile Urethan, Chloralhydrat und 96 % Alkohol bei einer Temperatur von ca. 100° im Vacuumapparat der gegenseitigen Einwirkung überlassen, so entsteht nach kurzer Zeit eine klare farblose Lösung, aus welcher in der Kälte ein fein krystallisirter Körper ausfällt. Derselbe hat die empirische Formel $C_7H_{12}Cl_3O_3$ und unterscheidet sich daher von dem bisher bekannten Chloralurethan durch den Mehrgehalt von C_2H_4. Es schmilzt bei 42° und siedet im Vacuum bei ca. 145°. Zur Reinigung wird das Product aus Wasser umkrystallisirt.

Die Verbindung „Somnal" genannt löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die alkoholische Lösung soll, wenn nöthig, verdünnt direct zur Verwendung kommen.

Patent-Anspruch:

Die Darstellung eines Schlafmittels Somnal durch Einwirkung gleicher Mengen Chloralhydrat, Urethan und 96 % Alkohol im Vacuumapparat bei einer Temperatur von etwa 100° C. und Umkrystallisiren aus Wasser.

---

*) Vergl. Mon. scient. 1889 S. 1378.

E. P. 1889 No. 1391.

Unter der Bezeichnung Somnal als Schlafmittel empfohlen.

Das sogenannte Chloralurethan $CCl_3 - CH(OH) - NH - CO_2C_2H_5$ bildet sich bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf Chloral und Urethan bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und wird schon beim Kochen in seine Componenten gespalten. Von obiger nicht näher charakterisirten Verbindung dürfte es verschieden sein. Für die Darstellung dieser nur versuchsweise angewandten Verbindungen war die Erwägung massgebend, dass sowohl Urethan wie Chloral innerlich genommen schlaferregend wirken. Vergl. Pharm. Zeitschrift 1889. Langaard, Therapeut. Monatsh. 1889, 1890 S. 45.

No. 48543. Kl. 12. J. D. RIEDEL in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Amidophenetol.

Erloschen Mai 1891.

Vom 28. December 1888 ab.

Ausgelegt d. 1. April 1889. — Ertheilt d. 17. Juli 1889.

Bekanntlich entsteht beim Nitriren von Phenol, selbst unter Innehaltung der günstigsten Bedingungen, das Paranitrophenol im Maximum nur in einer Ausbeute von 34 % vom Gewichte des angewendeten Phenols. Die Reindarstellung des Paranitrophenols ist dabei eine höchst langwierige und umständliche Operation. Demgemäss ist auch die Ausbeute an Paraamidophenetol eine entsprechend geringe.

Nach folgendem Verfahren erhält man das Paraamidophenetol in quantitativer Ausbeute:

Man giebt zu einer Lösung von 13,7 kg Paraamidophenetol und 37,5 kg 20 proc. Salzsäure in 200 l kaltem Wasser eine Lösung von 6,3 kg Natriumnitrit in 50 l Wasser. Die Lösung der entstandenen Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 9,5 kg Phenol und 20 kg kohlensaurem Natrium in 350 l Wasser laufen.

Nach Verlauf von einer Stunde hat sich das Aethyldioxyazobenzol quantitativ abgeschieden.

Nach dem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol erhält man es in Form von kleinen braunen Nädelchen. Es löst sich nicht in kohlensauren Alkalien, Ammoniak und Wasser, dagegen leicht in der wässerigen Lösung, kaustischen Kalis oder Natrons, in Alkohol, Eisessig, Aceton, Aether und Chloroform. Es schmilzt bei 104,5°.

Das getrocknete Aethyldioxyazobenzol wird in das symmetrische Diäthyldioxyazobenzol auf folgende Weise übergeführt.

Man löst in 50 l Alkohol 10 kg Aethyldioxyazobenzol und 1,66 kg Natronhydrat. Zu der Lösung giebt man 4,6 kg Bromäthyl und erhitzt unter Druck 10 Stunden lang auf 150°. Man destillirt dann den Alkohol ab, zieht das gebildete Bromnatrium aus dem Rückstand vermittelst Wassers aus, dann etwa unangegriffenes Aethyldioxyazobenzol durch verdünnte Natronlauge. Statt vermittelst Bromäthyl kann man auch mit Chloräthyl, Jodäthyl oder ätherschwefelsaurem Salz ätherificiren.

Das Diäthyldioxyazobenzol krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen, welche bei 156° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Es löst sich nicht mehr in der Lösung kaustischer Alkalien. Es löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform.

Behufs Gewinnung des Paraamidophenetols aus dem Diäthyldioxyazobenzol reducirt man 10 kg des letzteren mit 6 kg Zinn und 50 kg 20 proc. Salzsäure. Wenn das Diäthyldioxyazobenzol gelöst ist, macht man die Masse alkalisch und destillirt mit überhitztem Wasserdampf das Paraamidophenetol ab.

Das Paraamidophenetol dient zur Darstellung von Farbstoffen und von Phenacetin.

Patent-Anspruch:

Das Verfahren zur Darstellung von Paraamidophenetol, bestehend in der Combination von Paraäthoxydiazobenzol mit Phenol zu Aethyldioxyazobenzol, Aethylirung des Aethyldioxyazobenzols zu Diäthyloxyazobenzol und Reduction des letzteren.

Vergl. Fr. P. 195917 v. 6. Febr. 1890. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Das Verfahren wird technisch angewandt.

No. 53753. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Methylphenacetin.

Vom 25. Februar 1890 ab.

Ausgelegt d. 1. Mai 1890. — Ertheilt d. 27. August 1890.

Wir haben gefunden, dass sich das am Stickstoff methylirte p-Acetphenetidin erhalten lässt, wenn man die Natriumverbindung des Phenacetins mit Methylhaloiden behandelt.

Wir verfahren wie folgt:

p-Acetphenetidin wird in Xylol gelöst und zu der siedenden Lösung die berechnete Menge (1 Molecül) Natrium hinzugefügt. Das sich unter Wasserstoffentwicklung bildende Phenacetinnatrium scheidet sich alsbald in weissen Nadeln aus der Flüssigkeit ab und wird direct mit 1 Molecül Jodmethyl versetzt.

Die Umsetzung geht unter Bildung von Jodnatrium sofort vor sich.

Als Hauptproduct entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{N\langle{}^{Na}_{CO\,CH_3}} + J\,CH_3$$

$$= C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{N\langle{}^{CH_3}_{CO\,CH_3}} + JNa$$

Methylphenacetin, neben einer geringen Menge eines anderen, noch nicht charakterisirten öligen Körpers.

Zur Isolirung des Methylphenacetins filtrirt man vom Jodnatrium ab, destillirt im Dampfstrom zur Entfernung des Xylols, trocknet das zurückbleibende Oel und destillirt schliesslich unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum.

Bei 295 bis 305° geht Methylphenacetin als farbloses Oel über, welches nach einigem Stehen erstarrt. Durch Ausbreiten auf Thonplatten oder durch Abpressen wird die krystallinische Masse von anhaftendem Oel (oben erwähntes Nebenproduct) befreit und durch Umlösen in Aether bezw. Alkohol nochmals gereinigt.

Man erhält so farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 40° C., welche in Wasser mässig löslich sind, leicht in ätherischen Lösungsmitteln.

Dieses Product soll zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Methylphenacetin, darin bestehend, dass man Natrium-p-acetphenetidin mit Methylhaloiden behandelt.

No. 54990. Kl. 12. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Aethylphenacetin.

Zusatz zu No. 53753 vom 25. Februar 1890.

Vom 5. März 1890 ab.
Ausgelegt d. 3. Juli 1890. — Ertheilt d. 3. December 1890.

Ersetzt man in dem Verfahren zur Darstellung von Methylphenacetin nach dem Patent No. 53 753 das dort verwendete Methylhaloid bei der Einwirkung auf Phenacetinnatrium durch eine entsprechende Menge eines Aethylhaloids, so erhält man, unter Einhaltung der sonstigen Versuchsbedingungen, das nächst höhere Homologe des Methylphenacetins, das Aethylphenacetin.

Dasselbe stellt ein bei 330 bis 335° siedendes, schwach gelb gefärbtes Oel dar, welches nach dem Destilliren fest wird. Es ist in ätherischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Wasser.

Mit Salzsäure bildet es ein schwer lösliches salzsaures Salz. Dieses Product soll in gleicher Weise wie das Methylphenacetin zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aethylphenacetin, darin bestehend, dass in dem Verfahren des Patentes No. 53 753 das dort verwendete Methylhaloid hier durch Aethylhaloide ersetzt wird.

No. 49075. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Formyl-p-amidophenoläthern.

Erloschen Juni 1890.

Vom 29. Januar 1889 ab.
Ausgelegt d. 20. Mai 1889. — Ertheilt d. 21. August 1889.

Erhitzt man den p-Amidophenoläther mit getrocknetem ameisensauren Natron und etwas freier Ameisensäure, so erhält man die bis jetzt nicht dargestellte Formylverbindung dieses Aethers.

Dieselbe unterscheidet sich, wie wir gefunden, sehr wesentlich von der Acetylverbindung des Phenetidins, welche unter dem Namen „Phenacetin" als ein neues Antipyreticum und Antineuralgicum von uns zuerst in den Handel gebracht worden ist, dadurch, dass ihm antipyretische Eigenschaften so gut wie gar nicht zukommen; dagegen zeigt es eine ausserordentlich grosse Einwirkung auf das Rückenmark, hebt die Wirkungen des Strychnins auf und ist somit ein vorzügliches sicheres Gegengift gegen dasselbe und wird zumal bei krampfhaften Zuständen von Wichtigkeit werden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Verbindung ist folgendes:

50 kg des salzsauren p-Amidophenoläthyläthers werden mit 20 kg getrocknetem ameisensauren Natron und 5 kg Ameisensäure am Rückflusskühler zusammengeschmolzen. Zur Isolirung der gebildeten Formylverbindung und zur Trennung von dem nicht in Reaction getretenen salzsauren p-Amidophenoläther kocht man die Schmelze wiederholt mit Wasser aus und erhält dann aus den vereinigten Filtraten durch Abkühlen derselben den gebildeten Formylamidophenoläthyläther in schönen, weissen, glänzenden, geschmacklosen Blättchen vom Schmelzpunkt 69°.

Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol etc.

An Stelle des p-Amidophenoläthyläthers lässt sich mit demselben Erfolg auch der Methyläther setzen. Diese Formylverbindung schmilzt bei 81° C.

Dieselben Formylverbindungen erhält

man auch, wenn man die freien Basen mit etwa der dreifachen Menge Ameisensäure oder Ameisensäureäther erhitzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Formyl-p-amidophenolmethyl- bezw. äthyläther, darin bestehend, dass man die salzsauren p-Amidophenolmethyl- bezw. äthyläther mit trockenem ameisensauren Natron mit oder ohne Gegenwart von Ameisensäure bezw. mit Ameisensäureäther erhitzt.

Fr. P. 195917. E. P. 1889 No. 1771.

Die unangenehmen Nebenwirkungen der Verbindung scheinen ihre Anwendung in der Medicin auszuschliessen.

No. 55026. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäure.

Vom 4. Februar 1890 ab.

Ausgelegt d. 30. Juni 1890. — Ertheilt d. 3. December 1890.

Versetzt man die Amidophenylessigsäure, wie solche von Thiemann (Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 353) durch Einwirkung auf Mandelsäure zuerst dargestellt worden ist, in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so geht dieselbe in die bis jetzt unbekannte Benzoylamidophenylessigsäure über.

Am besten verfährt man wie folgt:

1,5 kg Amidophenylessigsäure werden in 5 kg 25 proc. Natronlauge gelöst, auf 50° C. erwärmt und mit 1,6 kg Benzoylchlorid unter stetem Umschütteln versetzt.

Man lässt die stark verdünnte alkalische Lösung in heisse, sehr verdünnte Salzsäure einlaufen, wodurch die unveränderte Amidophenylessigsäure und geringe Mengen gebildeter Benzoësäure in Lösung bleiben, während die Benzoylverbindung als fein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Man filtrirt ab und krystallisirt die rohe Benzoylamidophenylessigsäure aus Alkohol um. Dieselbe krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 175,5° C. schmelzen. Ihre Alkalisalze sind sehr leicht löslich.

Die Benzoylamidophenylessigsäure soll wegen ihrer vortrefflichen desinficirenden Wirkung auf den Darm zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung der Amidophenylessigsäure.

No. 55027. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäurephenylester.

Vom 4. Februar 1890 ab.

Ausgelegt d. 30. Juni 1890. — Ertheilt d. 3. December 1890.

Schmilzt man die im Patent No. 55026 beschriebene Benzoylamidophenylessigsäure mit Phenol zusammen und giebt allmählich Phosphoroxychlorid bei 100° C. nicht übersteigender Temperatur hinzu, so erhält man den Phenyläther, der sich ebenso wie die Benzoylamidophenylessigsäure zur Desinfection des Darmes vortrefflich eignet und ebenfalls als Medicament Verwendung finden soll.

Man verfährt am besten auf folgende Weise:

2 kg Benzoylamidophenylessigsäure werden mit 0,8 kg Phenol zusammengeschmolzen und in die auf 90° erkaltete Flüssigkeit schnell 0,7 kg Phosphoroxychlorid eingetragen. Es tritt ziemlich heftige Entwicklung von Salzsäure auf. Das Gemisch wird nun im Oelbad innerhalb kurzer Zeit auf 140° gebracht, wobei fast bis zuletzt die Entwicklung der Salzsäure anhält. Die Schmelze, welche in der Hitze dickflüssig, in der Kälte fest ist, wird in Alkohol gelöst und der Lösung soviel Wasser zugesetzt, bis keine Abscheidung mehr erfolgt. Zuletzt setzt man zur Bindung der Salzsäure und zur Entfernung der unveränderten Benzoylamidophenylessigsäure die nöthige Menge Natronlauge hinzu.

Der auf diese Weise abgeschiedene Phenylester bildet anfangs einen gelblichen Syrup, der jedoch bald fest wird. Nachdem abfiltrirt ist, wird der Krystallkuchen mit etwas Thierkohle gekocht und aus Alkohol umkrystallisirt, woraus dann der Ester in langen Nädelchen, die bei 131° C. schmelzen, gewonnen wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung des Benzoylamidophenylessigsäurephenylesters durch Einwirkung von Phenol auf die Benzoylamidophenylessigsäure unter Anwendung wasserentziehender Mittel, wie Phosphoroxychlorid.

No. 51597. Kl. 12. Dr. B. PHILIPS in AACHEN und Dr. L. DIEHL in GENF.

Verfahren zur Darstellung von Fehling'sche Lösung nicht reducirenden Acetylderivaten des unsymmetrischen Methyl- oder unsymmetrischen Aethylphenylhydrazins.

Erloschen Juli 1890.

Vom 16. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 11. November 1889. — Ertheilt d. 5. März 1890.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung von Fehling'sche Lösung nicht reducirenden Monoäthylverbindungen unsymmetrischer secundärer Hydrazine, speciell des unsymmetrischen Aethylphenylhydrazins und des unsymmetrischen Methylphenylhydrazins. Wie bekannt, sind diese Basen von E. Fischer (Ann. 190, 152 und Ber. 8, 1642) zuerst dargestellt worden, lassen sich aber auch nach A. Michaelis (Ber. 19, 2448) aus Natriumphenylhydrazin erhalten; praktische Verwerthung wird für den vorliegenden Fall wohl nur die Methode von E. Fischer (Reduction des aus dem Monomethyl- oder Monoäthylanilin gewonnenen Nitrosamins) finden.

Die Acetylirung des auf diese Weise gewonnenen unsymmetrischen Aethyl- oder Methylphenylhydrazins kann nach folgenden beiden Methoden erfolgen:

1. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base,
2. Kochen der Base mit Essigsäure mit oder ohne Zusatz eines Condensationsmittels, wie entwässertes essigsaures Natron.

Beispiele: I. 10 Gewichtstheile unsymmetrischen Aethylphenylhydrazins werden allmählich unter Umrühren mit 8 Gewichtstheilen Essigsäureanhydrid versetzt. Nach einiger Zeit wird die ganze Masse fest; durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol wird das Reactionsproduct rein erhalten. Dasselbe bildet farblose, geschmack- und geruchlose Krystalle, welche bei 87° (uncorr.) schmelzen und in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroin löslich sind. Die Bildung des Körpers erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>N-NH_2 + (C_2H_3O)_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>N-NH.C_2H_3O + C_2H_4O_2$$

Acetyläthylphenylhydrazin.

II. 100 Gewichtstheile unsymmetrisches Aethylphenylhydrazin werden mit 300 Gewichtstheilen Eisessig und 10 Gewichts-

theilen entwässertem essigsauren Natron ca. 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Entfernt man dann die überschüssige Essigsäure durch Destillation, so hinterbleibt das im Beispiel I. beschriebene Acetyläthylphenylhydrazin. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > N - NH_2 + C_2H_4O_2$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > N - NH \, . \, C_2H_3O + H_2O.$$

Dasselbe Product wird erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf unsymmetrisches Aethylphenylhydrazin.

Ein analoges Product lässt sich nach den oben beschriebenen Methoden aus unsymmetrischem Methylphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid bezw. Eisessig oder Acetylchlorid darstellen.

Die so erhaltenen Körper (speciell das beschriebene Acetyläthylphenylhydrazin) sollen technische und medicinische Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Fehling-sche Lösung nicht reducirenden Derivaten des Phenylhydrazins durch Acetylirung des unsymmetrischen Methyl- oder des unsymmetrischen Aethylphenylhydrazins mittelst Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid.

Vergl. A. Michaelis und B. Philips, Ann. 252 S. 270.

No. 51964. Kl. 22. Prof. Dr. A. MICHAELIS in AACHEN.

Verfahren zur Darstellung von Acetyläthylenphenylhydrazin und von Aethylenphenylhydrazinbernsteinsäure.

Vom 26. Juli 1889 ab. *December 1890 erloschen.*

Ausgelegt d. 7. November 1889. — Ertheilt d. 2. April 1890.

Das Aethylenphenylhydrazin, welches durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin erhalten wird, setzt sich leicht mit Anhydriden einbasischer und zweibasischer Säuren um, indem im ersteren Falle neutrale, im letzteren saure Substitutionsproducte entstehen.

Das Acetyläthylenphenylhydrazin

$$\begin{matrix} C_6H_5N \, . \, NH \, . \, CO \, . \, CH_3 \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ C_6H_5N \, . \, NH \, . \, CO \, . \, CH_3 \end{matrix}$$

entsteht, wenn Aethylenphenylhydrazin in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung kurze Zeit gekocht wird. Beim Erkalten krystallisirt die Acetylverbindung aus, die durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Sie bildet farblose Nadeln die bei 222° schmelzen.

Die Aethylenphenylhydrazinbernsteinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5N \, . \, NH \, . \, CO \, . \, C_2H_4CO \, . \, OH \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ C_6H_5N \, . \, NH \, . \, CO \, . \, C_2H_4CO \, . \, OH \end{matrix}$$

erhält man durch Auflösen gleicher Gewichtstheile von Aethylenphenylhydrazin und Bernsteinsäureanhydrid in Alkohol und Kochen der anfangs klaren Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Säure unter starkem Stossen so reichlich ab, dass die Flüssigkeit breiförmig erstarrt. Durch Absaugen und Waschen mit Alkohol wird die Säure sogleich völlig weiss und analysenrein erhalten. Sie ist in heissem Wasser, schwerer in Alkohol löslich, leicht löslich in wässerigem Natriumcarbonat in Form des Natriumsalzes und wird durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt. Das Natriumsalz lässt sich auch krystallisirt erhalten. Die Säure schmilzt bei 203° und krystallisirt in feinen Nadeln.

Beide Körper, sowohl das Acetyläthylenphenylhydrazin als die Aethylenphenyl-

hydrazinbernsteinsäure sollen als antipyretische Mittel in der Medicin Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Acetylphenylhydrazin und von Aethylenphenylhydrazinbernsteinsäure, darin bestehend, dass man auf Aethylenphenylhydrazin Essigsäureanhydrid bezw. Bernsteinsäureanhydrid in der Wärme einwirken lässt.

Vergl. A. Michaelis und O. Burchard, Ann. 254, 115 ff.

No. 54501. Kl. 12. Dr. EMIL JACOBSEN in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung neutraler Thiole.

Vom 18. April 1888 ab.

Ausgelegt d. 15. Juli 1889. — Ertheilt d. 22. October 1890.

Das, wie im Patent No. 38416 beschrieben, durch Kochen von Braunkohlentheeröl oder dergleichen mit Schwefel erhaltene Gemenge bezw. die durch Extractionsmittel aus demselben gewonnenen geschwefelten ungesättigten Verbindungen (Thiolöle) liefern bei der Behandlung mit Schwefelsäure, je nach der Menge und Stärke der letzteren, neutrale oder Gemenge neutraler und saurer Producte.

Die sauren Producte, welche indess stets nur in verhältnissmässig geringer Menge auftreten, sind Ursache gewesen, dass im Patent No. 38416 das mit Schwefelsäure behandelte Gemenge geschwefelter, ungesättigter Kohlenwasserstoffe als Thiolsulfosäure bezeichnet worden ist. Zu dieser Annahme trug bei, dass auch von den durch Absättigung der freien Schwefelsäure in das Product gelangenden unorganischen Salzen bei der bisherigen Bereitungsweise (Auflösen und Aussalzen) nicht alle Absättigungssalze zu entfernen waren. Thatsächlich sind aber die sauren Antheile des Endproductes nur als Verunreinigungen anzusehen, deren Gegenwart für die therapeutische Wirkung des Hauptproductes, das hier als Thiol bezeichnet werden soll, von keinem Belang ist.

Das Thiol verhält sich in wässerigen Lösungen gegenüber den Salzen der Erdalkalien, sowie gegenüber verschiedenen Metallsalzen wie eine schwache Säure, insofern es mit denselben in Wasser unlösliche Niederschläge giebt.

Zur Darstellung und Reinigung des (neutralen) Thiols verfährt man beispielsweise folgendermassen:

Ein Braunkohlentheeröl, welches ca. 40% ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthält, wird, wie im Patent No. 38416 angegeben, durch Kochen mit Schwefel geschwefelt. Von der erhaltenen Masse behandelt man einen Gewichtstheil mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure von 1,844 spec. Gew.*) und giesst nach beendeter Reaction in Wasser. Die sich hierbei ausscheidende harzartige Masse wird durch Auskneten mit Wasser von der anhängenden Säure und dem unveränderten Mineralfett möglichst befreit. Dann löst man die Masse in Wasser, neutralisirt die noch vorhandene Mineralsäure mit Ammoniak oder dergleichen, entfernt das Mineralfett durch geeignete Extractionsmittel (z. B. Schütteln mit Ligroin), salzt das Thiol mit Kochsalz, Glaubersalz oder dergleichen aus und bringt die ausgesalzene, in wenig Wasser gelöste Masse auf den Dialysator.

Durch die Dialyse werden nicht nur alle vom Absättigen und Aussalzen herrührenden Salze entfernt, sondern auch andere Verunreinigungen, z. B. übelriechende, aus dem

*) Um eine Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,844 zu erhalten, welche zur Bildung von wasserlöslichem Thiol unumgänglich nothwendig ist, wurde eine Handelssäure von 66° B. und eine anhydridhaltige, im Handel als 78° B. stark bezeichnete Säure in dem Verhältniss gemischt, dass eine Säure von 81,9% SO_3-Gehalt und dem spec. Gew. 1,844 bei 15° C. entsteht.

Rohmaterial herstammende (mercaptanartige Körper, Pyridinbasen und dergleichen) Substanzen. Ein so gereinigtes Thiol kann durch Eintrocknen bei mässiger Temperatur zu einer wasserlöslichen, schwarzbraunen, amorphen Masse gebracht werden. Wird das Thiol nicht durch Dialyse, sondern nur durch Aussalzen gereinigt, so enthält seine gesättigte wässerige Lösung noch erhebliche Mengen verunreinigender Salze, die seinen therapeutischen Werth beeinträchtigen müssen. Eine solche Lösung giebt auch beim Eindampfen kein brauchbares Trockenprodukt, sondern eine mehr oder weniger hygroskopische Masse.

Lässt man bei der Darstellung des Thiols stärkere Schwefelsäure und grössere Mengen derselben auf das Thiolöl einwirken z. B. auf 1 Theil Thiolöl 2—3 Theile Pyroschwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, so entsteht ein Product, welches auch, nachdem es durch Dialysiren von freier Schwefelsäure befreit worden, sauer reagirt und sich durch kohlensaure oder Aetzalkalien absättigen lässt. Wie schon bemerkt, ist dieser saure Körper nur in geringer und in wechselnder Menge in dem Product vorhanden und gelang es bisher nicht, denselben zu isoliren. Diese sauren Antheile sind auch in einem Gemenge vorhanden, welches erhalten wird, wenn man trockenes neutrales Thiol mit rauchender Schwefelsäure (84—85 % SO_3 enthaltend) behandelt.

Das in Vorstehendem angegebene Reinigungsverfahren kann man mit gleichem Erfolg auch auf die Thiolöle anwenden, welche, wie z. B. das Thürsenöl, durch Destillation solcher Gesteine gewonnen werden, welche natürlich geschwefelte ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Hierbei ist zu bemerken, dass das Thürsenöl geringe Antheile geschwefelter Kohlenwasserstoffe enthalten muss, die schon durch mässig concentrirte Schwefelsäure Producte mit sauren Eigenschaften geben. Beim Dialysiren des durch Behandlung mit Schwefelsäure gewonnenen Productes aus Thürsenöl werden nicht nur die verunreinigenden Salze, sondern zum grössten Theil auch die dem Thürsenöl und ähnlichen natürlichen Producten anhaftenden, widerlich riechenden Verunreinigungen entfernt. Dampft man die den Dialysator passirt habende Flüssigkeit bei Wasserbadtemperatur ein, so bleibt ein Gemenge von Salz und übelriechenden Substanzen zurück. Letztere können durch Ausziehen mit Alkohol von den Salzen getrennt werden.

Behandelt man Thürsenöl oder das aus ihm durch mässig concentrirte Schwefelsäure erhaltene getrocknete Product, wie oben angegeben, mit stärkster Schwefelsäure, so erhält man Producte, die sich ganz so verhalten, wie die aus Thiol in gleicher Weise erhaltenen, saure Eigenschaften zeigenden Producte.

Patent-Ansprüche:

1. Reinigung der durch Behandlung der künstlich wie der nätürlich geschwefelten Mineralöle mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Producte durch Dialyse.
2. Darstellung trockener, nicht hygroskopischer Präparate aus den nach Patentanspruch 1. erhaltenen gereinigten Producten durch Eindampfen bei einer 70° C. nicht überschreitenden Temperatur, am besten im Vacuum.

No. 56065. Kl. 12. AUGUST SEIBELS in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Productes aus geschwefeltem Thran.

Vom 3. Juni 1890 ab.

Ausgelegt d. 1. September 1890. — Ertheilt d. 11. Februar 1891.

Zur Darstellung eines wasserlöslichen Productes aus geschwefeltem Thran wird Thran mit ca. 12 % Schwefelblumen zu einer gleichmässigen Milch verrieben und diese Milch einer Hitze von ungefähr 120° ausgesetzt, wobei sich die Milch plötzlich klärt. Indem der Schwefel schmilzt, wird er von dem Thran aufgelöst, aber nur in einem ganz bestimmten Verhältniss, ungefähr 10 % an Gewicht, während der über-

schüssige Schwefel sich gleichzeitig als compacte Masse geschmolzen zu Boden senkt. Die Hitze wird nun noch etwas gesteigert und dann das heisse blanke Oel vom Niederschlag in einen anderen Behälter abgegossen, in welchem es auf ca. 240° erhitzt wird. Die Flüssigkeit dunkelt hierbei plötzlich, schäumt, steigt auf und der Schwefelungsprocess ist beendet.

Der so erhaltene geschwefelte Thran ist an sich kein neues Product. Um dasselbe wasserlöslich zu machen, wird dasselbe verseift, was leicht gelingt, wenn man dasselbe z. B. mit nicht gar zu starker Kali- oder Natronlauge anrührt, weil andererseits die ganze Masse früher erstarrt, als sie genügend durchgerührt ist.

Zweckmässig verwendet man Kali- oder Natronlauge von ungefähr 1,285 spec. Gew., wobei die Verseifung schnell eintritt. Die gebildete Seife bleibt noch einige Zeit geschützt stehen und ist dann fertig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Productes aus geschwefeltem Thran durch Verrühren des letzteren mit Kali- oder Natronlauge.

No. 49191. Kl. 22. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Derivaten von o-Diaminen.

Vom 8. März 1889 ab.
Ausgelegt d. 8. Juni 1889. — Ertheilt d. 4. September 1889.

Leitet man in geschmolzenes o-Phenylendiamin bei etwa 140° trockene schweflige Säure ein, oder lässt man bei 160 bis 200° Natriumbisulfit oder eine wässerige Lösung von schwefliger Säure auf o-Phenylendiamin einwirken, so erhält man aus dem Reactionsproduct mit Wasserdämpfen einen schwefelhaltigen Körper, welchem nach der Analyse folgende Zusammensetzung zukommt.

$$C_6 H_4 N_2 S.$$

Zwischen der schwefligen Säure und dem o-Diamin hat mithin folgende Reaction stattgefunden:

$$C_6 H_4 (NH_2)_2 + SO_2 = C_6 H_4 N_2 S + 2 H_2 O.$$

Diese Umsetzung verläuft, wie wir bisher gefunden, am besten bei folgenden Reactionsbedingungen:

1 Molecül o-Phenylendiamin wird mit $1^1/_2$ Molecül Natriumbisulfit im Autoclaven auf 160 bis 200° während 3 bis 4 Stunden erhitzt.

Das erhaltene Reactionsproduct wird mit Salzsäure übersättigt und mit Wasserdämpfen behandelt.

Es geht hierbei ein farbloses Oel über, welches zu weissen Krystallen erstarrt. Dasselbe stellt das oben erwähnte schwefelhaltige Derivat dar; es schmilzt bei 42 bis 44°, siedet (uncorr.) bei 206°, besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und ist so gut wie unlöslich in Wasser, sehr leicht dagegen in ätherischen Lösungsmitteln löslich.

Es besitzt schwach basische Eigenschaften und wird durch Reductionsmittel in o-Phenylendiamin und Schwefelwasserstoff zerlegt.

Seine Constitution kann durch folgende beiden Formeln ausgedrückt werden:

$$C_6 H_4 \langle {}^{N}_{N} \rangle S \text{ oder } C_6 H_4 \langle {}^{N}_{N} | \rangle S.$$

Wendet man in obigem Beispiel für das o-Phenylendiamin dessen homologes o-Toluylendiamin an von der Stellung 1, 3, 4 (CH_3 1), so erhält man einen farblosen krystallisirten Körper von der Zusammensetzung:

$$C_7 H_6 N_2 S.$$

Derselbe besitzt im Allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie das entsprechende schwefelhaltige Derivat aus o-Phenylendiamin.

Es schmilzt bei 30 bis 33°, siedet bei 333° besitzt einen angenehmen aromatischen

Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in ätherischen Lösungsmitteln und hat nur schwach basische Eigenschaften.

Seine Constitution kann durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden:

a) CH_3 b) CH_3

(Strukturformeln: Methylbenzo-Piazthiol mit Ring $-N\diagdown S$ / $N\diagup$)

Bei Versuchen, welche mit diesen Körpern angestellt worden sind, hat sich ergeben, dass dieselben gute Mittel gegen Hautkrankheiten sind und sollen dieselben desshalb zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Derivate der o-Diamine, darin bestehend, dass man auf die aromatischen o-Diamine, wie Phenylendiamin und Toluylendiamin schweflige Säure oder Natriumbisulfit mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 100 bis 250° einwirken lässt.

Fr. P. 198883. Scheint bisher nicht in den Handel gekommen zu sein. Nähere Angaben über die sogenannten Piazthiole machte O. Hinsberg, Ber. XXII, 862, 2895; XXIII, 1393.

No. 52827. Kl. 22. Dr. MARTIN LANGE in AMERSFOORT (HOLLAND).

(Uebertragen auf E. Merk.)

Verfahren zur Darstellung von geschwefeltem Oxydiphenylamin.

Vom 29. August 1889 ab.

Ausgelegt d. 6. März 1890. — Ertheilt d. 18. Juni 1890.

Nach Beobachtung des Erfinders lässt sich das m-Oxydiphenylamin (Calm, Ber. XVI, 2786) durch Erwärmen seiner Salze mit Schwefel in Thiosubstitutionsproducte überführen.

Es ist hierbei nicht erforderlich, die trockenen Salze mit Schwefel zu erhitzen, sondern es genügt, in die heissen Lösungen der Alkalisalze des Oxydiphenylamins Schwefel einzutragen und längere Zeit zu kochen. Sehr vortheilhaft zur Beendigung der Reaction ist es, Alkali in grösserer Menge anzuwenden, als zur Salzbildung mit dem Oxydiphenylamin erforderlich ist, indem durch dieses der entstehende Schwefelwasserstoff gebunden und die Reaction beschleunigt wird. Ist überschüssiges Alkali nicht vorhanden, so geht die Reaction unter Schwefelwasserstoffentwicklung vor sich.

Derselbe Effect wird erzielt, wenn man Polysulfide auf Oxydiphenylamin einwirken lässt bezw. wenn man den Schwefel zunächst durch Kochen mit Alkali in Lösung bringt und alsdann in die heisse alkalische Lösung des Alkalipolysulfids das Oxydiphenylamin einträgt.

Die Abscheidung des Thiooxydiphenylamins kann durch Zusatz von Säuren zu dem Reactionsproduct erfolgen. Es gelingt jedoch auch, durch Zusatz von sauren Salzen, wie Natriumbicarbonat u. s. w., dasselbe auszufällen.

Das Thiodiphenylamin gehört zu der Klasse der Disulfide. Es kommt ihm die Formel

(Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden über $-N(H)-$ und $S\,S$; OH am ersten Ring)

zu.

Der Körper stellt ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses, in fixen Alkalien leicht, in Ammoniak und Alkalicarbonaten schwieriger lösliches Pulver dar. Alkalisulfide lösen es leicht auf, ebenso Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol u. s. w. Durch Benzin wird das Thiooxydiphenylamin aus seinen Lösungen in Kohlenwasserstoffen abgeschieden. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei ca. 155°.

Beim Uebergiessen des Thiooxydiphenylamins mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von trockenem Natriumacetat wird dasselbe unter lebhafter Erwärmung acetylirt.

Die entstehende Acetylverbindung ist schwach gelb gefärbt, in Alkohol, Aether etc. löslich, in Alkalien in der Kälte unlöslich. Beim Erwärmen löst sie sich unter Abspaltung der Acetylgruppe. Diese Substanz schmilzt bei ca. 130 bis 133°.

Vorschriften für die Darstellung des Thiooxydiphenylamins.

Beispiel I. Man löst 370 Theile Oxydiphenylamin (2 Molecüle) unter Zusatz von 80 Theilen Natriumhydroxyd (2 Molecüle) in Wasser. Es bildet sich alsdann unter Absättigung der Hydroxylgruppe das Natronsalz dieses Körpers und geht in Lösung. Trägt man nunmehr in die siedende Lösung successive 96 Theile Schwefel ein und erhält im Sieden, so bildet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thiooxydiphenylamin. Die Abscheidung kann durch Säuren oder saure Salze erfolgen.

Zur Reinigung krystallisirt man aus Alkohol oder löst in heissem Benzol und versetzt die erkaltete Lösung mit Benzin.

Beispiel II. Man löst 240 Theile Natriumhydroxyd in Wasser und fügt hierauf 185 Theile Oxydiphenylamin hinzu. In die so erhaltene Lösung werden unter Erhitzen successive 200 Theile Schwefel eingetragen und bis zur völligen Lösung desselben erwärmt.

Durch Zusatz von Natriumbicarbonat zu der heissen Reactionsmasse fällt das Thioproduct als hellgelbes Pulver aus. Durch Auflösen in heisser Alkalilauge und Ausfällen mit Essigsäure wird es rein erhalten.

Beispiel III. 250 Theile Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst und mit 200 Theile Schwefel solange erhitzt, bis sich kein Schwefel mehr löst. Alsdann giesst man von etwa noch ungelöstem Schwefel ab und erhitzt diese Lösung darauf in geschlossenem Digestor mit 145 Theilen Oxdiphenylamin auf 150 bis 200°. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschieht wie in Beispiel I. und II.

Das Thiooxydiphenylamin soll vornehmlich als Arzneimittel dienen. Es kann aber auch zur Herstellung von Farbstoffen dienen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Thiooxydiphenylamin durch Erhitzen von Schwefel mit den Salzen des Oxydiphenylamins, vortheilhaft unter Zusatz von Schwefelwasserstoff bindenden Substanzen, wie Alkalien, Alkalicarbonaten und Sulfiden.
2. Als Abänderung des unter I. gekennzeichneten Verfahrens das Erhitzen des Oxydiphenylamins mit Alkalipolysulfiden.

A. P. 431472. Unter der Bezeichnung Sulfaminol im Handel; versuchsweise angewandt. Vergl. Therapeut. Monatsh. Juni 1890, S. 295.

No. 51515. ADOLPH ARTMANN in BRAUNSCHWEIG.

Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren bezw. deren Salzen aus von Phenolen befreiten Theerkohlenwasserstoffen zu Desinfectionszwecken.

Vom 1. Mai 1889 ab.

Ausgelegt d. 25. November 1889. — Ertheilt d. 26. Februar 1890.

Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines desinficirenden, mit Wasser leicht emulsionsfähigen Körpers aus Kohlenwasserstoffen der Theeröle.

Seit einigen Jahren wird von Hamburg aus ein in England hergestelltes (Jeyessches) „Creolin“ in den Handel gebracht, welches als eine Mischung von höher siedenden Phenolen und kleine Mengen Pyridinbasen enthaltenden Theerölen mit Natronharzseife und Wasser anzusehen ist. Dieses englische (Jeyes'sche) „Creolin“ ist mit Wasser leicht emulgirbar, verliert diese Emulsionsfähigkeit aber durch Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge und Kochsalz. Dasselbe lässt sich leicht durch Behandeln phenolhaltiger Theeröle mittelst Harzseife herstellen und verdankt demge

mäss seine Emulsionsfähigkeit lediglich der Harzseife und seine desinficirende Eigenschaft lediglich seinem Gehalt an Phenol.

Nun macht aber das Phenol wegen seiner giftigen Eigenschaften phenolhaltige Stoffe für manche Zwecke untauglich oder gefährlich.

Um nun diesem Uebelstande abzuhelfen, wurden Versuche angestellt, aus Theerölen emulsionsfähige Desinfektionsmittel herzustellen, die auch ohne Gegenwart von oder ohne Gehalt an Phenol oder phenolartigen Stoffen desinficirende Eigenschaften besitzen. Dieses gelang mit Hülfe von Schwefelsäure in der vollkommensten Weise mit den von Phenol befreiten Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers und anderer Theere, welche aus Braunkohle, Petroleum und anderen organischen Stoffen gewonnen werden, namentlich mit denjenigen Steinkohlentheerölen, welche in Begleitung des Phenols und der Kresole auftreten. Hierbei bewirkt die Schwefelsäure eine Sulfonirung der von Phenolen befreiten Kohlenwasserstoffe.

Dementsprechend wird das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Verfahren folgendermassen ausgeführt.

Das betreffende, von Phenolen befreite Theeröl, zweckmässig zwischen 180° und 220° C. siedendes Steinkohlentheeröl, wird mit kleinen Mengen, welche jedesmal etwa 4 % des Steinkohlentheers betragen können, concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei die verwendete Säure abgezogen und durch neue Mengen ersetzt wird. Dies wird solange fortgesetzt, bis eine Probe, mit Wasser ausgeschüttelt, eine milchige Flüssigkeit liefert. Dann schüttelt man das auf solche Weise behandelte, theilweise in Sulfosäuren und Sulfone umgewandelte Theeröl mit Wasser aus, statt dessen man auch andere Flüssigkeiten als Extractionsmittel für die Sulfosäuren bezw. Sulfone anwenden kann, welche Flüssigkeiten neutrale Oele (neutrale Theerkohlenwasserstoffe) nicht lösen. Die entstandene milchigtrübe, schwefelsaure Flüssigkeit, welche nunmehr die durch die Schwefelsäure sulfonirten Theerölkohlenwasserstoffe enthält, trennt man von den ungelösten oben schwimmenden Theerölen, nachdem man das Ganze etwas der Ruhe überlassen hatte, damit letztere sich als eine obere Schicht von der die untere Schicht bildenden milchigen Flüssigkeit genügend scheiden konnten. Die von den ungelösten Theerölen getrennte milchigtrübe schwefelsaure Flüssigkeit wird zweckmässig mit Salzsäure oder Kochsalz versetzt. Hierdurch findet eine Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten statt, indem das durch Schwefelsäure aufgeschlossene Theeröl sich als obere Schicht absetzt. Diese Schicht wird von dem sauren Wasser getrennt und eventuell mit Soda neutralisirt.

Behandelt man nun die neutralisirte Masse mit Spiritus oder einem andern geeigneten Lösungsmittel und unterwirft die so erhaltene Lösung zur Entfernung des Lösungsmittels der Destillation und mischt den Rückstand mit einem neutralen Oel (Theerölkohlenwasserstoff), so erhält man ein Product (kurz „Artmann's Creolin"), welches an sich desinficirende Eigenschaften besitzt, ferner mit Wasser eine dauernde Emulsion giebt und nicht die schädlichen, giftigen Eigenschaften des Phenols besitzt. Gewünschten Falls kann man diesem beizumischenden neutralen Oele (Theerölkohlenwasserstoff) auch einen Phenolgehalt verleihen oder dasselbe basisch machen, in welchen Fällen man phenolfreies oder phenolhaltiges neutrales oder basisches Creolin erhält. Man kann auch direct nach der Neutralisation das neutrale oder phenolhaltige oder mit einer Basis versetzte Oel der neutralisirten Masse zusetzten.

Da dieses Product (auch ohne die genannten Zusätze) desinficirende Eigenschaften besitzt und, mit Wasser gemischt, eine dauernde Emulsion giebt, so lässt es sich in feinster Vertheilung als wirksames Desinfectionsmittel anwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren bezw. sulfosauren Salzen, welche als Desinfectionsmittel dienen sollen, bestehend in der Behandlung der von Phenolen befreiten Kohlenwasserstoffe des Steinkohlen-, Braunkohlen-, Petroleum- oder eines anderen Theers mit Schwefelsäure, welche die betreffenden Kohlenwasserstoffe in Sulfosäuren umwandelt, welche letzteren aus dem mit Schwefelsäure versetzten Gemenge durch ein Lösungsmittel bezw. Extractionsmittel, z. B. Wasser, ausgezogen, von dem sich auf der Oberfläche desselben ausscheidenden

Theerbestandtheile befreit, durch Zusatz von Kochsalz oder Salzsäure ausgefällt und darauf eventuell neutralisirt werden.

Der Patentnehmer geht von der heute unbestrittenen Thatsache aus, dass auch die vollständig von Phenolen befreiten Theeröle entschieden fäulnisswidrige Eigenschaften besitzen, und sucht den Nachtheil, welchen die Unlöslichkeit dieser Körper in Wasser im Gefolge hat, dadurch auszugleichen, dass er diese Oele durch vorsichtiges Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren überführt. Diese „Theerölsulfosäuren", welche in reinem Zustand oder in Form ihrer Natronsalze in Wasser leicht löslich sind, aus diesen Lösungen aber durch Zusatz von Kochsalz oder Mineralsäuren abgeschieden werden, zeigen insofern ein eigenthümliches Verhalten, als sie unter Umständen in wässeriger Lösung mit manchen Kohlenwasserstoffen eine sehr innige Emulsion bilden, welche Erscheinung sich namentlich beim Reinigen von Petroleum, Xylol etc. mit Schwefelsäure und darauf folgendem Waschen oft in unliebsamer Weise bemerklich macht.

Ein offenbar nach diesem Verfahren erzieltes Product wird seit einiger Zeit von dem Patentinhaber in den Handel gebracht, und findet besonders in der Veterinärpraxis ausgedehnte Anwendung. C. H.

No. 52129. Kl. 23. WILHELM DAMMANN in HALLE a. S.

Verfahren um Theeröle vollständig in wässerige Lösung zu bringen.

Vom 8. Mai 1889 ab.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die verschiedenen bei der Destillation des Theers, sowie bei einzelnen verwandten Fabrikationszweigen meist als Nebenproduct erhaltenen Theeröle in Wasser nur schwer löslich oder geradezu unlöslich sind. Diese im Gemisch öligen Producte enthalten eine Reihe von chemischen Substanzen, wie Phenole (niedere und höhere Phenole, insbesondere die Homologen der Carbolsäure, Cresole u. dergl.), ferner niedere und höhere Kohlenwasserstoffe, basische Körper u. dergl. und sind wegen bekannter Eigenschaften dieser Bestandtheile zu verschiedenen technischen Zwecken, beispielsweise zur Desinfection im Grossen, zur Conservirung verschiedener Gegenstände, zum Schutze gegen Fäulniss u. dergl. in hohem Masse geeignet.

Einer ausgedehnten Verwendung der Theeröle indessen stand bisher der erwähnte Mangel an Löslichkeit in Wasser hindernd im Wege.

Giesst man ein Theeröl in Wasser, so sinkt es je nach seinem specifischen Gewicht in grossen Tropfen ungelöst zu Boden oder aber schwimmt als ölige Schicht auf der Oberfläche des Wassers. Aehnlich ist das Verhalten, wenn man das Theeröl mit irgend einer anderen feuchten Substanz zusammenbringt. In Folge Mangels der Vertheilbarkeit vermag es dieselbe nicht gehörig zu durchdringen; es fehlt die innige Berührung mit den einzelnen Theilen der Substanz, und die Einwirkung kann daher, wenn überhaupt, nur in beschränktem Masse eintreten.

Man hat mit Erfolg versucht, die Vertheilbarkeit derartiger Oele in Wasser dadurch zu erhöhen, dass man sie in eine Form brachte, in welcher sie mit Wasser gemischt, eine Emulsion geben. Die in der Emulsion enthaltenen kleinen Oeltröpfchen sollen den Contact mit dem zu behandelnden Substrat vermitteln und die Einwirkung auf dasselbe ermöglichen. Wenngleich die Emulgirbarkeit der Theeröle mit Wasser die Vertheilbarkeit derselben erhöht und als ein Fortschritt zu betrachten ist, so muss doch als Endziel der Vertheilung eine vollständige Lösung derselben in Wasser angestrebt werden.

Es ist indessen bisher kein Verfahren bekannt geworden, dieselbe herbeizuführen, ohne zugleich einzelne Bestandtheile des Theeröls, wie die Phenole in ihrem chemischen Charakter zu verändern. In Folge dessen war die Verwendung solcher Theeröle trotz ihres Gehalts an werthvollen Substanzen nur beschränkt.

Die vorliegende Erfindung nun bezweckt,

Theeröle vollständig wasserlöslich zu machen.

Das Verfahren, welches sich dem Erfinder zu dem Zwecke nach einer langen Reihe von Versuchen als das beste erwiesen hat, besteht im allgemeinen darin, dass das Theeröl mit irgend einem Fett in entsprechendem Verhältniss gemischt und zusammen mit demselben unter Zusatz einer Base, am besten eines Alkali, in der berechneten Menge und von Wasser und eventuell Alkohol vollständig verseift wird. Der zugesetzte Alkohol hat nicht allein den Zweck, die Verseifung zu befördern, er wirkt vielmehr auch auf die Wasserlöslichkeit des Präparates, wahrscheinlich weil er während des Verseifungsprocesses eine innigere Mischung des Theeröls mit den anderen Bestandtheilen vermittelt, günstig ein. Derselbe kann später bis auf einen bestimmten Gehalt, welcher die Consistenz des Präparates nach Wunsch beeinflusst, wieder abdestillirt werden. Im allgemeinen eignen sich fette Oele, wie Leinöl, Rüböl, Thran u. s. w. besser als feste Fette. Statt Fett oder einer Fettsäure kann auch ein Harz oder eine Harzsäure in bestimmter Menge angewendet werden.

Die Verhältnisse der anzuwendenden Substanzen richten sich nach der Art des Theeröls. Insbesondere hat man es in der Hand, den Gehalt des Präparates an Phenolen oder an anderen Substanzen durch die Wahl des Theeröls oder durch directen Zusatz nach dem Bedürfniss des zu erfüllenden Zweckes auf einen gewünschten Procentsatz gleichmässig zu stellen.

Bei gewissen Theerölen, insbesondere sehr phenolreichen, gelingt es auch durch einfaches Vermischen derselben mit bestimmten Seifen, ein lösliches Präparat zu erhalten. Auch hier ist indessen die Verseifung des entsprechenden Fettes im Gemisch mit dem Theeröl in der oben angeführten Weise eine Vereinfachung, Verbesserung, Verbilligung des Verfahrens.

Bei Anwendung richtiger Mengenverhältnisse an Alkali sind in dem fertigen, wasserlöslichen Präparat die Phenole, wie diesbezügliche Versuche ergeben haben, im freien, ungebundenen Zustande erhalten.

Die im Vorstehenden gegebene allgemeine Beschreibung der vorliegenden Erfindung, welche nur das Princip enthält, nach welchem es möglich ist, Theeröle vollständig wasserlöslich zu machen, wird am besten durch einige Beispiele weiter erläutert.

B e i s p i e l a: 100 g Leinöl werden mit 100 g Theeröl gemischt, mit 75 g wässriger Aetzkalilösung (1 Theil Aetzkali auf 2 Theile Wasser) und 65 g Alkohol versetzt und die Mischung bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht.

B e i s p i e l b: 100 g Kolophonium werden mit 40 g Theeröl zusammengebracht, mit 70 g Kalilauge (1 Theil Aetzkali auf 2 Theile Wasser) und 70 g Alkohol versetzt und am Rückflusskühler erhitzt, bis die Masse vollständig homogen erscheint.

Die in der beschriebenen Weise erhaltenen Präparate stellen braune, ölig aussehende, klar durchscheinende, mehr oder weniger dickliche Flüssigkeiten oder halbfeste Massen dar. Bringt man sie mit reinem Wasser zusammen, so lösen oder vermischen sie sich sofort zu einer schönen, klaren, nach der Concentration braunen bis gelblich gefärbten schlüpfrigen Flüssigkeit.

Die in dieser Weise vollständig wasserlöslich gemachten Theeröle besitzen je nach dem gewählten Ausgangsmaterial eine mehr oder weniger hohe desinficirende und conservirende Wirkung und eignen sich in dieser Form zu einer Reihe von technischen Verwendungsarten, z. B. zu Desinficirungszwecken, wo es darauf ankommt, ein billiges Mittel mit verhältnissmässig hoher desinficirender Wirkung gerade in Form einer Lösung anzuwenden, wie etwa zur Bodenreinigung in Krankenhäusern, zur Conservirung von Thierfellen für den Transport und dergl., nach welcher Benutzung diese wasserlöslichen Theeröle eben wegen ihrer Wasserlöslichkeit jederzeit durch einfaches Abwaschen mit Wasser wieder entfernt werden können.

Die Einführung der Halogene kann erfolgen, indem man das entsprechende Fett für sich, oder das Theeröl, oder das Gemisch derselben chlorirt, bromirt oder jodirt. Dabei kann man, je nach Bedarf, durch verschiedene Dauer der Einwirkung, der Temperatur und dergl., gechlorte u. s. w. Kohlenwasserstoffe, Phenole oder Fettsäuren erzielen. Leicht gelingt die Einführung des Halogens insbesondere bei Anwendung eines F ettes, welches ungesättigte Fettsäuren ent

hält, welche die Halogene direct addiren. Die so behandelten Materialien werden dann gemäss dem beschriebenen Verfahren vollständig wasserlöslich gemacht.

Beispiel c: Man leitet in ein Gemisch von 100 g schweren Theeröls mit 100 g Leinöl (oder in das Leinöl für sich) Chlorgas ein, entfernt den Chlorüberschuss durch einen Luftstrom, versetzt mit 75 g wässriger Aetzkalilösung (1 Gewichtstheil Aetzkali auf 2 Gewichtstheile Wasser), fügt 65 g Alkohol hinzu und kocht am Rückflusskühler, bis die Flüssigkeit vollständig gleichmässig erscheint.

Statt Chlor kann man Jod oder Brom einführen, indem man dieselben direct, das Jod in alkoholischer Lösung, auf das Leinöl einwirken lässt, welches dieselben addirt. Die zu wählenden Mengen an Jod oder Brom richten sich nach dem mit dem Präparat zu erfüllenden Zweck.

Wie die Halogene lassen sich in geeigneter Weise auch andere Elemente oder Element- oder Atomgruppen in das nachher wasserlöslich gemachte Product einführen, welche die Verwendbarkeit der Theeröle für verschiedene Zwecke begünstigen, so Schwefel, Phosphor oder eine diese Elemente oder aber Stickstoff enthaltende Atomgruppe. Die Einführung derartiger Atomgruppen kann nach im allgemeinen bekannten Methoden erfolgen und ist nachfolgend in einigen Beispielen erläutert.

Beispiel d: 50 g von einem Theeröl, welches bei ungefähr 200° zu sieden beginnt, werden mit 2,5 g Schwefelblumen in einem Kolben zusammengebracht und unter Anwendung eines Rückflussrohres allmählich zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Einwirkung wird das Product mit 100 g Leinöl, 60 g Kalilauge (1:2) und 65 g Alkohol am Rückflusskühler gekocht, bis die Masse vollständig gleichmässig erscheint.

In ähnlicher Weise wie Schwefel lässt sich Phosphor in das Präparat einführen. Indessen ist hier die Temperatur der Einwirkung niedriger zu halten.

Beispiel e: 50 g Theeröl werden unter anhaltendem Umschwenken tropfenweise mit mässig concentrirter Salpetersäure versetzt. Je nach der Menge der Nitroproducte, welche man zu bilden wünscht, kann man mehr oder weniger Salpetersäure einwirken lassen; ein Ueberschuss ist zu vermeiden. Das erhaltene Product wird mit 100 g Leinöl, 60 g Kalilauge (1:2) und 65 g Alkohol am Rückflusskühler gekocht.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren, um Theeröle vollständig wasserlöslich zu machen, gekennzeichnet durch die Behandlung des Theeröls mit einem Fett (fetten Oel) oder einem Harz, oder einer Fett- oder einer Harzsäure und einer Base (vorzugsweise einem Alkali) in wässriger Lösung, wobei das Theeröl einer gegenseitigen innigen Einwirkung mit den genannten Substanzen — bezw. mit dem Reaktionsproduct derselben — eventuell unter Zusatz eines Alkohols ausgesetzt wird.
2. Das im Patentanspruch 1. gekennzeichnete Verfahren, die Theeröle vollständig wasserlöslich zu machen, in Verbindung mit der Einführung eines Halogens oder einer ein solches oder Schwefel, Phosphor oder Stickstoff enthaltenden Element- oder Atomgruppe in das Theeröl oder in eine der im Anspruch 1. genannten Substanzen oder in das Gemisch derselben.

Ein nach Patentanspruch 1. dargestelltes Product wird von Schülke & Mayr in Hamburg unter der Bezeichnung „Lysol“ in den Handel gebracht. Es bildet eine dicke braune wasserlösliche Flüssigkeit von alkalischer Reaction, welche ihre desinficirende Wirkung wesentlich dem Gehalt von Theerkresolen zu verdanken scheint.

No. 56401. Kl. 12. GEWERKSCHAFT MESSEL auf GRUBE MESSEL bei DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Tumenolsulfosäure und -sulfon.

Vom 15. Juni 1890 ab.
Ausgelegt d. 24. November 1890. — Ertheilt d. 4. März 1891.

Es ist allgemein bekannt, dass aus Mineralölen beim Reinigen mit Schwefelsäure von diesen neben basischen Körpern Verunreinigungen abgeschieden werden, die man unter dem allgemeinen Namen „Brandharze" oder „Säuretheer" kennt und die durch Waschen mit Wasser unter Gewinnung eines in Wasser unlöslichen Theeres von der anhaftenden Säure befreit werden können.

Nach Untersuchungen der Erfinder befinden sich unter diesen in Wasser unlöslichen, zum Theil der Verharzung pyrrolartiger Körper ihr Dasein verdankenden Stoffen Substanzen, die einen sehr ungesättigten Charakter besitzen und durch schärfere Einwirkung von Schwefelsäure übergeführt werden in Sulfosäuren, d. h. in Körper, welche an sich oder in Form ihrer Alkaliseifen in Wasser leicht löslich sind. Diese Sulfosäuren sind aus jedem Mineralöl, einerlei, ob es als solches dem Erdreich entquollen oder durch trockene Destillation bituminöser Stoffe oder Braunkohle erhalten wurde, darstellbar.

Bisher war bei Mineralölen die Fähigkeit, Sulfosäuren zu bilden, nur von überaus schwefelreichen Destillaten, wie z. B. denen des Seefelder Stinksteines, bekannt, aus welchen Destillaten durch concentrirte Schwefelsäure, ohne dass man zu erwärmen nöthig hätte, Sulfosäuren gebildet werden, jedoch, wie in den Beschreibungen bezw. Ansprüchen der Patente No. 35216 und No. 38416 hervorgehoben, nur vermöge des hohen Schwefelgehalts der Körper, so zwar, dass Oele ohne solchen hohen Schwefelgehalt in der Wirkung des Patentes No. 35216 ausdrücklich nicht einbegriffen sind.

Die neue Methode der Gewinnung von Sulfosäuren lässt sich mit Erfolg anwenden auch bei Mineralölen, in denen der Schwefel keinen integrirenden Bestandtheil ausmacht, die aber jene hochgradig ungesättigten Körper enthalten, welch letztere dabei sehr leicht in die Sulfosäuren übergehen. Für letztere schlagen Erfinder auf Grund ihrer Abstammung aus Bitumen den Namen Tumenolsulfosäuren vor.

Die Tumenolsulfosäuren stellen in feuchtem Zustande syrupöse Körper von gewürzhaftem Geschmack vor, die bei 110° zu einem pulverisirbaren Rückstand austrocknen. Sie lösen sich, wenn keine Oele anhaften, leicht in Wasser auf, fallen jedoch auf Zusatz von Kochsalz oder Schwefelsäure oder Salzsäure wieder aus. Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, in Kochsalzlösung aber unlöslich. Hingegen sind die Salze der alkalischen Erden und der Oxyde der Schwermetalle, mit Ausnahme der des Quecksilbers und Antimons, auch in Wasser unlöslich.

Die Tumenolsulfosäuren sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, in schwach saurer Lösung Gelatine und Leim unter Bildung eines kautschukähnlichen elastisch-fadenziehenden Niederschlages auszufällen.

Auf dem bekannten Wege der Hydrolyse der Sulfosäuren lassen sich auch diese in die Muttersubstanzen zurückverwandeln, welche mit der grössten Leichtigkeit sulfonirbar sind und nur verschwindende Mengen von Schwefel enthalten.

Die Tumenolsulfosäuren sind vermöge ihres stark ungesättigten Charakters ungemein leicht oxydirbar. Schon bei ihrer Bildung tritt aus der überschüssig angewendeten Schwefelsäure, unter Elimination von Schwefeldioxyd gebildeter Sauerstoff in das Molecül ein, so dass sie eine Zusammensetzung aufweisen von

$$C = 74{,}23\,\%,\ H = 7{,}8\,\%,\ S = 4{,}86\,\%,$$
$$O = 13{,}11\,\%.$$

Ferner werden die Säuren von Eisenchlorid, unter Reduction des überschüssigen Fällungsmittels zu Eisenchlorür, niedergeschlagen. Sublimat wird von Tumenolsulfosäuren unter Bildung von Calomel reducirt. Permanganat oxydirt augenblicklich, auch Bichromat, letzteres in saurer Lösung unter Abscheidung eines unlöslichen Oxydationsproductes.

Darstellung: Obwohl auch concentrirte Schwefelsäure bei 120° die Ueberführung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Sulfosäuren bewirkt, ist es rationeller, mit

rauchender Schwefelsäure zu arbeiten, und bei der Gewinnung aus Mineralöl wie folgt zu verfahren:

100 kg Mineralöldestillat von 0,860 bis 0,890 spec. Gew., das zuvor mit Aetznatron von Kreosoten und Säuren und mit geschwächter Schwefelsäure von Basen und pyrrolartigen Körpern befreit worden, werden auf 80° erwärmt und bei dieser Temperatur unter kräftigem Umrühren mit 20 kg rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt versetzt. Es tritt eine wahrnehmbare Temperaturerhöhung und Entwickelung von Schwefeldioxyd ein. Nach dem Erkalten wird das unveränderte Oel von dem abgesessenen dunklen Syrup durch Decantiren getrennt. Der letztere wird unter starkem Umrühren in heisses Wasser eingetragen und die Lösung nach Bedürfniss, d. h. insoweit die überschüssige Schwefelsäure dies nicht schon an sich bewirkt, bis zur Abscheidung der Sulfosäure mit Kochsalz versetzt.

Durch wiederholtes Lösen in Wasser oder Lauge und Aussalzen mit Kochsalz entfernt man die Schwefelsäure und trennt schliesslich von der Kochsalzlösung durch Absetzenlassen.

Durch Extrahiren des Natronsalzes mit Aether lässt sich ein der Tumenolsulfosäure entsprechendes Sulfon gewinnen, in welchem jedoch weniger Sauerstoff neben der Sulfongruppe enthalten ist als in der Tumenolsulfosäure. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

$$C = 81{,}83\,\%,\ H = 11{,}08\,\%,\ S = 2{,}63\,\%,\ O = 4{,}46\,\%.$$

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tumenolsulfosäure und -sulfon aus schwefelfreien oder schwefelarmen Mineralölen oder Mineralwachs, einerlei, ob solche dem Erdreich direct entstammen oder mittelst trockener Destillation bituminöser Stoffe oder Braunkohle erhalten wurden, durch Behandlung der Oele oder des Mineralwachses mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmittel bei 150° oder mit concentrirter Schwefelsäure bei 120° oder mit schwach rauchender Schwefelsäure bei 80° oder durch Behandlung der vorher bei 10—15° mit concentrirter Schwefelsäure aus jenen Mineralölen oder Erdwachs abgeschiedenen, noch nicht sulfonirten Körpern mit rauchender Schwefelsäure oder concentrirter Schwefelsäure, wie angegeben; Abscheidung der Sulfonirungsproducte aus dem erhaltenen Schwefelsäuresyrup durch Waschen mit Wasser und Kochsalzlösung, sowie Trennung der Producte in Säure und Sulfon durch Extrahiren der Salze der Säure mit Aether oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel.

No. 48583. Kl. 12. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

Verfahren zur Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids (Methylsaccharin).

Erloschen Juli 1891.

Vom 12. Februar 1889 ab.

Ausgelegt d. 18. April 1889. — Ertheilt d. 17. Juli 1889.

Unsere Erfindung besteht in der Anwendung einer neuen Reactionsfolge zur Darstellung der von Ira Remsen und C. Fahlberg entdeckten Sulfinide (Ber. XII, 469).

Wir führen die bisher unbekannten aromatischen Cyanorthosulfamide durch Wasserzufuhr und Abspaltung von Ammoniak (Verseifung) in die entsprechenden Sulfinide über.

Bezeichnet R einen zweiwerthigen aromatischen Rest, so lässt sich unsere Reactionsfolge durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

$$\text{I.}\quad R\begin{matrix}\diagup N=N(1)\\ \diagdown SO_3\quad(2)\end{matrix} + KCN + (Cu_2[CN]_2)$$

$$= R\begin{matrix}\diagup CN\quad(1)\\ \diagdown SO_3K(2)\end{matrix} + N_2 + (Cu_2[CN]_2).$$

II. $R\langle^{CN\ (1)}_{SO_3K(2)} + PCl_5$

$= R\langle^{CN\ (1)}_{SO_2Cl\ (2)} + KCl + POCl_3.$

III. $R\langle^{CN\ (1)}_{SO_2Cl(2)} + 2NH_3$

$= R\langle^{CN\ (1)}_{SO_2NH_2\ (2)} + NH_4Cl.$

IV. $R\langle^{CN\ (1)}_{SO_2NH_2\ (2)} + 2H_2O$

$= R\langle^{COOH\ (1)}_{SO_2NH_2\ (2)} + NH_3.$

V. $R\langle^{COOH\ (1)}_{SO_2NH_2\ (2)} = R\langle^{CO\ (1)}_{SO_2\ (2)}\rangle NH + H_2O.$

Als Beispiel für die praktische Anwendung dieser Reactionen beschreiben wir im Folgenden die Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids.

I. Darstellung der Toluolcyansulfosäure

$C_6H_3\langle^{CH_3\ (1)}_{SO_3H\ (3)}_{CN\ (4).}$

Die Paratoluidinmetasulfosäure

$C_6H_3\langle^{CH_3\ (1)}_{SO_3H\ (3)}_{NH_2\ (4),}$

(Ber. XIII, 1947, Neville & Winther) wird glatt in die entsprechende Toluolcyansulfosäure übergeführt, wenn man ihre Diazoverbindung nach Sandmeyer's Methode (Ber. XVII, 2650) mit wässeriger cyankalischer Kupfercyanürlösung kocht. Wir verfahren z. B. in folgender Weise: Die nach den bekannten Methoden erhaltene Diazoverbindung aus 100 kg Paratoluidinmetasulfosäuren wird in Wasser aufgeschlemmt und unter Umrühren allmählich in eine nahe zum Kochen erhitzte Lösung von 48 kg Kupfercyanür (1 Molecül), 104,5 kg Cyankalium (6 Molecüle) und 500 kg Wasser eingetragen.

Nachdem die stürmische Stickstoffentwicklung vorüber ist, erhitzt man noch kurze Zeit zum Sieden und fügt dann soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass alles Cyankalium zersetzt wird, worauf sämmtliches in Anwendung gekommene Kupfercyanür ausfällt. Die entweichende Blausäure wird in Kalilauge aufgefangen. Vom ausgefällten Kupfercyanür trennt man durch Filtration und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz der neuen Toluolcyansulfosäure in langen, intensiv gelb gefärbten, glasglänzenden Prismen aus, welche krystallwasserhaltig sind. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwer dagegen in Alkohol, so dass ein verdünnter Weingeist vortheilhaft zum Umkrystallisiren verwendet werden kann.

II. Darstellung des Toluolcyansulfochlorids.

$C_6H_3\langle^{CH_3\ (1)}_{SO_2Cl\ (3)}_{CN\ (4).}$

Das Kaliumsalz der vorstehend beschriebenen Toluolcyansulfosäure wird durch anhaltendes Erhitzen auf 100—110° C. völlig entwässert, mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid innig gemischt und in einer Retorte mit absteigendem Kühler auf ca. 100° C. erhitzt. Die Reaction tritt sofort ein. Das Gemisch wird unter schwachem Aufschäumen dünnflüssig. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man etwas höher und lässt das entstandene Phosphoroxychlorid abdestilliren. Beim Erkalten erstarrt der Retorteninhalt zu einer harten Masse, welche gepulvert und durch mehrmaliges Anreiben mit Wasser und nachfolgendes Auspressen von Chlorkalium befreit wird. Schliesslich trocknet man über Schwefelsäure und krystallisirt aus Ligroin um. Dabei erhält man das Toluolcyansulfochlorid in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 67° C.

III. Darstellung des Toluolcyansulfamids

$C_6H_3\langle^{CH_3\ (1)}_{SO_2NH_2\ (3)}_{CN\ (4).}$

Die Umwandlung des Toluolcyansulfochlorids in das entsprechende Toluolcyansulfamid kann geschehen durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat.

Beispielsweise übergiesst man 1 Theil des fein gepulverten Toluolcyansulfochlorids allmählich mit 1—2 Theilen 20 proc. wässerigem Ammoniak und sorgt durch Kühlung dafür, dass das erweichende Reactions-

gemisch nicht ins Kochen geräth. Um die Umsetzung zu vervollständigen, wird, nachdem alles Ammoniak zugegeben ist, noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann lässt man erkalten, filtrirt das als weisser Niederschlag ausgeschiedene Toluolcyansulfamid ab und wäscht es wiederholt mit Wasser aus, in dem es nahezu unlöslich ist.

Wird das auf diese Weise erhaltene Rohproduct in heissem Pyridin gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Toluolcyansulfamid

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ CN & (4)\end{cases}$$

in weissen Blättchen aus. Die neue Verbindung ist in Wasser und Spiritus ungemein schwer löslich, dagegen löst sie sich in ätzalkalihaltigem Wasser schon in der Kälte.

IV. Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ SO_2 & (3)\\ CO & (4)\end{cases}\!\!>NH$$

Die Verseifung des beschriebenen Toluolcyansulfamids erfolgt in äusserst glatter Weise, wenn man die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Aetzalkali vermeidet. Zweckmässig verfährt man folgendermassen: 10 kg Toluolcyansulfamid werden in 50 kg heissem Wasser suspendirt und mit soviel Natronlauge (40° B.) versetzt, als erforderlich ist, um eine klare Lösung zu erzielen. Diese Lösung lässt man 4 bis 5 Stunden lang am Rückflusskühler kochen und dann erkalten. Fügt man hierauf eine Säure hinzu, so fällt das Methylbenzoësäuresulfinid als weisses Krystallpulver aus. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um dasselbe in farblosen Prismen zu erhalten, die bei 246° C. schmelzen. Das Methylbenzoësäuresulfinid ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem bedeutend leichter löslich und schmeckt gleich dem Benzoësäuresulfinid (Saccharin) intensiv süss. Es soll als „Methylsaccharin" für dieselben Zwecke Verwendung finden.

Wird bei der Verseifung des Toluolcyansulfamids ein grosser Ueberschuss von Aetzalkali angewendet, beispielsweise die fünffache theoretische Menge, so erhält man beim Ansäuern der während 14—15 Stunden gekochten Lösung ebenfalls einen krystallinischen weissen Niederschlag, der aber nicht süss schmeckt und alle Eigenschaften einer Säure zeigt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem er sich bedeutend leichter löst als das Methylbenzoësäuresulfinid, erhält man den Körper in langen farblosen Nadeln, denen nach der Analyse die Formel

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ SO_2NH_2\\ COOH\end{cases}$$

zukommt. Diese neue Verbindung, welche ein Homologes der von Noyes (Amerik. chem. Journ. VIII, 178) entdeckten Sulfaminbenzoësäure darstellt, lässt sich leicht in ihr Anhydrid, das Methylbenzoësäuresulfinid, überführen, indem man sie kurze Zeit im Oelbad auf 185—190° C. erwärmt. Sie zeigt hierbei insofern ein eigenthümliches Verhalten, als sie bei 181° C. schmilzt und sofort darauf wieder fest wird; sie ist dabei unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid übergegangen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids (Methylsaccharin)

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ SO_2 & (3)\\ CO & (4),\end{cases}\!\!>NH$$

darin bestehend, dass man zunächst die Diazoverbindung der Paratoluidinmetasulfosäure (Neville & Winther, Ber. XIII, 1947), nach der Sandmeyer'schen Methode (Ber. XVII, 2650) durch Kochen mit wässeriger cyankalischer Kupfercyanürlösung in Toluolcyansulfosäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ SO_3H & (3)\\ CN & (4)\end{cases}$$

verwandelt, hierauf aus einem Salz derselben durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid das Toluolcyansulfochlorid

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ SO_2Cl & (3)\\ CN & (4)\end{cases}$$

und aus diesem durch Einwirkung von Ammoniak in Gasform oder in alkoholischer oder wässeriger Lösung bezw.

von Ammoniumcarbonat unter Erhitzen Toluolcyansulfamid

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ CN & (4)\end{cases}$$

herstellt und letzteres sodann mit der zu dessen Lösung erforderlichen Menge eines kaustischen Alkalis verseift.

2. Verfahren zur Darstellung von Methylbenzoësäuresulfinid, darin bestehend, dass man bei der im Patentanspruch 1. erwähnten Verseifung des Toluolcyansulfamids durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Aetzalkali zunächst die Methylsulfaminbenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ COOH & (4)\end{cases}$$

darstellt und hierauf dieselbe über ihren Schmelzpunkt erhitzt.

Die Verbindung, welche vor dem Saccharin keine Vorzüge besitzt und sich überdies noch durch einen bitteren Geschmack auszeichnet, kommt nicht in den Handel.

No. 55988. Kl. 22. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in LUDWIGSHAFEN a. RHEIN.

(Eingereicht von der Amsterdamer Chininfabrik.)

Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure.

Vom 17. Mai 1890 ab.

Ausgelegt d. 25. September 1890. — Ertheilt d. 11. Februar 1891.

Die Untersuchungen von A. W. Hofmann, betreffend die Einwirkung von Brom und Alkalien auf Amide (Ber. d. d. ch. Ges. XIV., 2725; XV., 407, 752, 762) ergaben, dass hierbei die Säureamide unter Austritt von Kohlensäure in die Amine übergehen. S. Hoogenwerff und W. A. van Dorp fanden später, dass auch durch unterbromigsaures Kali aus diesen Säureamiden die Amine gebildet werden (Rec. d. tr. ch. d. Pays-Bas, V., 252; VI., 373; VIII; 173). Sie constatirten ferner eine ganz ähnliche Umsetzung der Säureamide. So führten sie Succinimid durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kali in β-Amidopropionsäure über (Verslagen en Mededeclingen der Köninkl. Akademie v. Wetensch. Afd. Natuurkunde III. Recks, Deel VII., p. 216). Ein analoger Vorgang liegt dem folgenden von Phtalimid ausgehenden Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure zu Grunde.

Anthranilsäure bildet sich, wenn man 1 Molecül Phtalimid bei Gegenwart von fixen Alkalien oder von Erdalkalien (KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$) und Wasser mit einem Molecül eines unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzes (es wurden die Kalium-, Natrium-, Calcium-, Barium-, Strontium- und Magnesiumsalze benutzt) zusammenbringt und die Mischung erwärmt. Anthranilsäure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung selbst durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit oder Hypobromit sich bilden lässt und dann erwärmt. Man kann auch nach dem ursprünglich von Hofmann für Amide der Monocarbonsäuren angegebenen Verfahren Phtalimid (1 Molecül) mit Brom (1 Molecül) übergiessen, dann überschüssiges Alkali langsam zufügen und schliesslich erwärmen.

Alle diese Modificationen lassen sich im Grunde genommen auf eine Reaction zurückführen, welche bei Anwendung von Natronhydrat und unterchlorigsaurem Natron durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH + 3\,NaOH + NaOCl$$

$$= C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{COONa} + CO_3Na_2 + NaCl + H_2O.$$

Statt der Verbindungen des Natriums können die entsprechenden Verbindungen von Kalium oder der Erdalkalien, und statt des Hypochlorits ein Hypobromit genommen

werden. Nur ist, um gute Ausbeuten zu erzielen, stets darauf zu achten, dass man — im Verhältniss zum Phtalimid — das unterchlorig- oder unterbromigsaure Salz genau nach den durch die Gleichung bedingten Mengenverhältnissen anwendet, und dass mindestens soviel Alkali oder Erdalkali genommen wird, als die Gleichung angiebt.

Auch kann man von der Phtalaminsäure ausgehen, die sehr leicht (s. Aschan, Ber. d. d. ch. Ges., XIX., 1401) aus dem Phtalimid entsteht, und diese in derselben Weise wie das Imid in Anthranilsäure umwandeln.

Gute Ausbeuten wurden bei Einhaltung der folgenden Bedingungen erhalten: 1 Gewichtstheil fein vertheiltes Phtalimid wird gleichzeitig mit 2 Gewichtstheilen festem Natronhydrat in 7 Gewichtstheilen Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann giebt man unter beständigem Rühren 10 Gewichtstheile einer auf 5,06 % Na OCl-Gehalt eingestellten Hypochloridlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80° C., bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit, neutralisirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und giebt einen genügenden Ueberschuss von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein grosser Theil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtrirt und wäscht die Anthranilsäure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmässig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwer lösliches anthranilsaures Kupfer abscheidet, das nach bekannten Methoden in Anthranilsäure übergeführt wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure durch Einwirkung von Chlor oder Brom oder von unterchlorig- oder unterbromigsauren Salzen auf Phtalimid oder Phtalaminsäure bei Gegenwart von Wasser und einem Ueberschuss an fixen Alkalien oder Erdalkalien.

Anthranilsäure, welche bisher in der chemischen Industrie nicht verwandt wurde, liefert nach der Ueberführung in $C_6H_4CO_2H$ $NH CH_2 CO_2H$ mittelst Chloressigsäure glatter und bei niedrigerer Temperatur mit Aetzalkalien Indigo als Phenylglycocoll. Heumann Ber. XXIII 3431, vergl. S. 97. Doch dürfte obige Methode schwerlich ein hinreichend billiges Ausgangsproduct für eine eventuelle Indigogewinnung im Grossen liefern.

No. 45367. Kl. 12. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Ketoaldehyden durch Einwirkung von Ameisensäureestern auf Ketone der Fettreihe bei Gegenwart von Natriumalkylaten.

Zweiter Zusatz zu No. 40747 vom 20. Februar 1887).*

Vom 23. Februar 1888 ab.

Ausgelegt d. 2. Juli 1888. — Ertheilt d. 3. October 1888.

In gleicher Weise wie Säureester allgemein bei Gegenwart von Natriumalkylaten auf Ketone unter Bildung von Ketoketonen wirken (s. Anspruch 3. des Hauptpatentes No. 40747), entstehen im speciellen Falle durch gleichzeitige Einwirkung von Ameisensäureestern auf Ketone der Fettreihe bei Gegenwart von Natriumalkylaten Ketoaldehyde. Ein analoger Ketoaldehyd wurde früher bereits in dem als erstes Zusatzpatent zu demselben Hauptpatent No. 40747 angemeldeten Verfahren zur Darstellung des Formylacetophenons beschrieben, und zwar wurde letzteres, der Benzoylacetaldehyd, durch Einwirkung von Ameisensäureestern auf Acetophenon bei Gegenwart von Natriumalkylaten erhalten (s. Anspruch 3. des Patentes No. 43847). An Stelle des Aceto-

*) Vergl. B. I S. 217 ff.

phenons können auch die Ketone der Fettreihe zur Anwendung kommen, und man gelangt beispielsweise bei Anwendung von Aceton und Ameisensäureäthyläther zum Acetylaldehyd $CH_3 . CO . CH_2 . COH$ nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . CO . CH_3 + HCOO . C_2H_5 \\ = C_2H_5OH + CH_3 . CO . CH_2 . CHO.$$

Man verfährt hierbei wie folgt:

Alkoholfreies, bei 200° getrocknetes Natriumäthylat (1 Molecül) wird mit einem indifferenten Lösungsmittel (Ligroin, Aether etc.) übergossen und der mit Eis gekühlten Mischung ein Gemisch von Aceton und Ameisensäuremethyläther sofort zugesetzt (je 1 Molecül). Das Ganze erstarrt fast zu einer weissen, im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetaldehyds bestehenden Masse, die abgesaugt, mit Ligroin oder Aether gewaschen und auf porösen Platten im Vacuum getrocknet wird. Der freie Ketoaldehyd ist aus diesem Salz nicht isolirbar, da er sich schon bei längerem Stehen der mit Essigsäure versetzten Lösung des Natriumsalzes in Triacetylbenzol, Schmelzpunkt 161°, verwandelt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Acetylaldehyd, darin bestehend, dass man in Gegenwart von Natriumalkylaten Ameisensäureäther auf Aceton einwirken lässt, analog dem im Patentanspruch 3. des Hauptpatentes No. 40747 genannten Verfahren zur Darstellung von Ketoketonen (β-Diketonen).

Nähere Angaben über Darstellung und Eigenschaften der Verbindung machten L. Claisen und N. Stylos, Ber. XXI, 1144.

No. 49165. Kl. 12. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Campheraldehyd.

Dritter Zusatz zu No. 40747 vom 20. Februar 1887.

Vom 12. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 8. Juni 1889. — Ertheilt d. 28. August 1889.

Zu denjenigen Ketonen, in welche durch Einwirkung von Säureäthern und Natriumäthylat (bezw. Natrium) Säureradikale einführbar sind, gehört auch der Campher

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

So vereinigt sich Campher mit Ameisenäther unter Alkoholaustritt zu Campheraldehyd oder Formylcampher nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + CHO . OC_2H_5$$

$$= C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH - COH\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + C_2H_5 . OH.$$

Die Condensation findet in diesem Falle leichter bei Anwendung von metallischem Natrium als von Natriumäthylat statt. Am besten löst man zunächst Natrium (1 Atom) in einer Lösung von Campher (1 Molecül) in Toluol durch Erwärmen auf und fügt unter Abkühlung 1 Molecül Ameisenäther hinzu. Nach längerem Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alkalische Lösung, welche den Campheraldehyd in Form des Natriumsalzes enthält, von dem aufschwimmenden Toluol getrennt. Die alkalische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und der ölige, ausgeschiedene Aldehyd mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Verbindung als Oel, welches nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Der in solcher Weise erhaltene Campheraldehyd schmilzt bei 76—78°; er hat saure Eigenschaften, ist leicht in Alkalien löslich und giebt mit Kupferacetat und Zinkacetat ein krystallinisches Kupfer- bezw. Zinksalz. Mit Eisenchlorid liefert er in alkalischer Lösung eine intensive Dunkelviolettfärbung.

Die hier beschriebene Bildung des Campheraldehyds kann auch als eine Umsetzung zwischen Natriumcampher und Ameisenäther in folgender Weise betrachtet werden:

$$C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\,Na} + COH.OC_2H_5$$

$$= C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(Na) - COH} + C_2H_5.OH$$

Der Campheraldehyd dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Producten, welche in der medicinischen Praxis Verwendung finden sollen und soll selbst als Arzneimittel eingeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Campheraldehyd oder Formylcampher, darin bestehend, dass man Ameisensäureäther in Gegenwart von Natriumalkylat auf Campher oder auf Natriumcampher einwirken lässt, analog dem im Anspruch 3. des Hauptpatentes und im Anspruch des Zusatzpatentes No. 45367 ausgeführten Verfahren.

Vergl. A. W. Bishop und L. Claisen, Ber. XXII, 523.

No. 49542. Kl. 12. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Ketoketonen.

Vierter Zusatz zu No. 40747.

Vom 20. März 1889 ab.

Ausgelegt d. 29. April 1889. — Ertheilt d. 2. October 1889.

Wie schon im III. Zusatz zum Patent No. 40747 mitgetheilt wurde, kann die Condensation von Ameisenäther und Campher zu Campheraldehyd $C_{10}H_{15}COH$ leichter durch metallisches Natrium als durch Natriumäthylat bewirkt werden. Auch bei den meisten der früher beschriebenen Condensationen aus Säureäthern mit Ketonen kann das Natriumäthylat durch metallisches Natrium ersetzt werden. So entsteht Benzoylaceton in reichlicher Menge, wenn man auf ein mit Aether, Benzol u. s. w. verdünntes Gemenge von Essigäther und Acetophenon metallisches Natrium in Form von feinem Draht oder in dünnen Scheiben einwirken lässt. Die Isolirung des Benzoylacetons geschieht in der früher angegebenen Weise.

Auch Aceton kann mit Essigäther sowohl durch Einwirkung von Natriumäthylat als auch von metallischem Natrium leicht zu Acetylaceton verbunden werden:

$$CH_3 - COO(C_2H_5) + CH_3 - CO - CH_3 + Na$$
$$= CH_3 - CO - CH\,Na - CO - CH_3$$
$$+ C_2H_5 - OH + H.$$

Bei Anwendung von Natriumäthylat gestaltet sich dieses Verfahren folgendermassen:

Trockenes, fein gepulvertes Natriumäthylat (1 Molecül) wird mit einem Ueberschuss von Essigäther (3—4 Molecülen) übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, worauf man die berechnete Menge (1 Molecül) Aceton allmählich zutropfen lässt. Bei Anwendung von metallischem Natrium dagegen ist es zweckmässiger, das Gemenge von 1 Molecül Aceton und 3—4 Molecülen Essigäther zunächst gut abzukühlen und darauf die dem Aceton äquivalente Menge von Natrium in Form von feinem Draht zuzufügen; diese Mischung wird zunächst in der Kälte und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der grösste Theil des Natriums verschwunden ist; zur Vollendung der Reaction wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Isolirung des Acetylacetons kann in beiden Fällen leicht durch das Kupfersalz dieses Diketons bewirkt werden. Nach beendeter Reaction fügt man Eiswasser

hinzu und trennt die alkalische, das Acetylaceton enthaltende wässerige Lösung von dem aufschwimmenden Essigäther. Die Lösung wird hierauf mit Essigsäure eben angesäuert und mit concentrirter Kupferacetatlösung versetzt, worauf sich das blaue krystallinische Kupfersalz des Acetylacetons $(C_5 H_7 O_2)_2 Cu$ abscheidet. Das abfiltrirte und ausgewaschene Kupfersalz wird durch Schütteln mit kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt und diese Lösung mit Aether oder besser mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt fast reines Acetylaceton, welches beim Rectificiren bei etwa 135—142° übergeht.

Patent-Anspruch:

Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Ketoketonen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent No. 40747 genannten Natriumalkylate metallisches Natrium zur Anwendung bringt.

No. 55280. Kl. 12. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING in HÖCHST a. M.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylguajacol.

Vom 6. April 1890 ab.

Ausgelegt d. 3. Juli 1890. — Ertheilt d. 26. November 1890.

Für die Verwendung des Guajacols als Medicament war der schlechte Geschmack desselben, sowie seine local reizende Wirkung in concentrirtem Zustande ein wesentliches Hinderniss. Nach Angabe von J. Bengartz lässt sich dieser Uebelstand vermeiden durch Ueberführung des Guajacols in den entsprechenden Benzoësäureäther und Verwendung dieser Substanz an Stelle des Guajacols selbst. Dieser Benzoësäureäther wird durch den Magensaft allmählich verseift, und gelingt es auf diese Weise, das Guajacol dem Organismus zuzuführen. Es soll dieser Aether unter dem Namen „Benzosol“ Verwendung in der medicinischen Praxis finden.

Zur Darstellung des Benzosols verfährt man wie folgt.

Das aus Holztheer durch fractionirte Destillation abgeschiedene Guajacol vom Siedepunkt 200—205° wird in ein Salz, am besten das Kaliumsalz übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Auch die Salze, welche das Guajacol mit alkalischen Erden liefert, können in diesem Sinne zur Trennung von in Alkohol löslichen Beimengungen benutzt werden. Das so rein erhaltene Salz wird dann mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt und die gebildete Benzoylverbindung darauf aus Alkohol umkrystallisirt.

Auch das Guajacol selbst, liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid den Benzoësäureäther, doch ist diese Methode weniger vortheilhaft. Das Benzosol ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, leicht löslich in Chloroform oder Aether, sowie in heissem Alkohol. Es bildet farblose Kryställchen, schmilzt bei 50° und ist in reinem Zustande fast geruch- und geschmacklos.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzoyl-Guajacol (Benzosol), darin bestehend, dass man Guajacol oder ein Salz desselben mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid erwärmt.

Versuchsweise gegen Lungentuberculose angewandt.

No. 48539. Kl. 12. E. MERCK in DARMSTADT.

Herstellung von Doppelsalzen aus Verbindungen des Quecksilbers mit Phenolen und Quecksilbersalzen.

Vom 1. Februar 1888 ab.
Ausgelegt d. 21. März 1889. — Ertheilt d. 17. Juli 1889.

Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Doppelsalzen aus Verbindungen des Quecksilbers mit ein- oder mehratomigen Phenolen und von Quecksilbersalzen unter Anwendung angesäuerter Lösungen der entsprechenden Quecksilbersalze.

Bis jetzt war das von Schadeck durch Fällen einer verdünnten wässerigen Sublimatlösung mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Kaliumphenol hergestellte amorphe gelbliche bis weisse Hydrargyrum carbolicum oxydatum, ferner das von Romei beschriebene, als rother Niederschlag aus dem Kaliumsalz des Phenols und Sublimat gewonnene Quecksilberphenolsalz und endlich das auf analoge Weise gewonnene Lallemand'sche basische Quecksilberthymolsalz bekannt.

Nach diesen bekannten Verfahren verwendet man eine neutrale wässerige Sublimatlösung.

Nach dem den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildenden Verfahren werden Quecksilberthymoldoppelsalz bezw. Quecksilberdoppelsalze der anderen Phenole dargestellt, und zwar mittelst einer sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, wodurch man ein krystallinisches, manchmal z. B. bei β-Naphtol und Resorcin nur mikrokrystallinisches Salz erhält, während nach den anderen, z. B. nach dem Schadeck'schen Verfahren ein amorphes Pulver erhalten wurde.

Analysen und angestellte Versuche ergaben, dass die nach vorliegender Erfindung hergestellten Verbindungen Doppelsalze der Quecksilberphenolate mit einem Quecksilbersalz sind; so wurde z. B. bei Anwendung von Quecksilbernitrat und Thymol ein Salz von der Formel:

$$(C_{10}H_{13}O)Hg - Hg(NO_3)$$

oder bei Anwendung von Quecksilberacetat und Phenol ein Salz von der Formel:

$$(C_{10}H_{13}O)Hg - Hg(C_2H_3O_2)$$

erhalten; diese Formeln entsprechen den angestellten Analysen.

Das vorliegende Verfahren wird am besten etwa wie folgt ausgeführt:

Man trägt eine warme, mit Salpetersäure ziemlich angesäuerte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine ebenfalls warme alkalische Thymollösung in kleinen Portionen unter Umschütteln so lange ein, als sich der entstandene gelbe Niederschlag noch eben wieder auflöst, so dass bei kräftigem Umschütteln eine aber nur schwache Trübung bestehen bleibt. Alsdann lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen und erkalten, worauf dieselbe sich durch Ausscheidung von aus der Doppelverbindung Quecksilberthymolat-Quecksilbernitrat bestehenden farblosen verfilzten Nädelchen in einen Krystallbrei verwandelt. Da diese Verbindung in verdünnter Natronlauge vorzüglich in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, so kann man sie durch Umkrystallisiren aus letzterer reinigen.

Versetzt man eine solche alkalische Lösung des Quecksilberthymoldoppelsalzes mit Säure, so scheidet sich dasselbe wegen seiner Schwerlöslichkeit in letzterer wieder aus.

In Folge dieser Schwerlöslichkeit kann man das beschriebene Verfahren auch modificiren, z. B. dass man die warme, schwach angesäuerte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von Thymol giebt. Beim Erkalten gesteht das Gemisch ebenfalls zu einem Brei aus weichen, farblosen verfilzten Nadeln.

Diese Modification ist insofern von Vortheil, als die alkalische Thymollösung nicht nur sich leicht dunkel färbt, in Folge dessen das Product nicht rein weiss erscheint, sondern auch die Bildung von Natriumnitrit veranlasst, welches erst durch längeres Waschen entfernt werden muss.

Das reine Quecksilberthymoldoppelsalz ist völlig farb- und geruchlos, färbt sich aber nach einigem Stehen, besonders bei Tageslicht, röthlich und nimmt alsdann auch einen schwachen Thymolgeruch an. Das Salz ist somit leicht zersetzlich.

Die Phenole: Phenol, Resorcin, Naphtol, Tribromphenol, Phloroglucin geben analoge Verbindungen; die entsprechenden Niederschläge sind gelb, mikrokrystallinisch und unterscheiden sich von Thymolquecksilberdoppelsalz durch leichtere Löslichkeit in Säuren.

Patent-Anspruch:

Die Herstellung von aus Verbindungen des Quecksilbers mit Phenol, Thymol, Naphtol, Resorcin, Tribromphenol, Phloroglucin und einem Quecksilbersalz bestehenden Doppelsalzen unter Anwendung einer angesäuerten Lösung von Quecksilbersalz.

Ueber die versuchsweise Anwendung aromatischer Quecksilbersalze, namentlich der Thymolverbindung, s. Therap. Monatsh. 1890, 51, 128.

No. 52982. Kl. 12. J. D. RIEDEL in BERLIN.

Verfahren zur Abscheidung von Aethyläther aus Bromäthyl.

Vom 24. October 1889 ab.

Ausgelegt d. 30. Januar 1890. — Ertheilt d. 2. Juli 1890.

Bei der Darstellung von Bromäthyl durch Einwirkung eines Bromsalzes auf Aethylschwefelsäure entstehen stets neben dem Bromäthyl 7—8 % Aethyläther, der sich von ersterem durch Fractioniren nicht trennen lässt, da beide Körper fast gleichen Siedepunkt haben.

Für manche Zwecke ist aber die Verwendung eines reinen, von Aethyläther freien Bromäthyls unbedingt erforderlich. Dies gilt namentlich für die Darstellung von Nitrophenetol aus Nitrophenolnatrium und Bromäthyl, wo ein Aethergehalt des Bromäthyls die Ausbeute sehr wesentlich verringert.

Das von mir erfundene Verfahren, welches eine völlige Trennung des Aethers von dem Bromäthyl gestattet, beruht auf der von mir beobachteten Thatsache, dass, im Gegensatz zu älteren Angaben der Literatur, der Aethyläther löslich ist in concentrirter Schwefelsäure, welche ihrerseits bekanntlich auf Bromäthyl nicht einwirkt.

Von der Löslichkeit des Aethyläthers in concentrirter Schwefelsäure mag man sich leicht überzeugen, wenn man letztere mit geringen Mengen des Aethers lebhaft schüttelt, wobei dieser unter Erwärmung aufgenommen wird. Gehört es auch nicht zum Gegenstand meiner Erfindung, den rein wissenschaftlichen Verlauf der hierbei stattfindenden Reaction aufzuklären, so bin ich doch mit einer derartigen Untersuchung beschäftigt, welche bislang ergab, dass Aethylsulfat nicht entsteht, und dass aus der Schwefelsäure durch directe Behandlung mit Eis der gelöste Aether wieder rein abgeschieden wird.

Da beim Behandeln des ätherhaltigen Bromäthyls mit concentrirter Schwefelsäure in Folge der Wärmeentwicklung Bromäthyl sich verflüchtigen könnte, so arbeite ich in starkwandigen geschlossenen Glaskolben oder am Rückflusskühler.

Zu der vom Aether zu befreienden Menge von Bromäthyl, etwa 40 kg, wird portionsweise Schwefelsäure von 66° B. gefügt und geschüttelt, worauf die Säure, durch den aufgenommenen Aether specifisch leichter geworden, an die Oberfläche steigt. Man giebt nun so lange unter Schütteln portionsweise Säure zu, bis dieselbe wieder ein grösseres specifisches Gewicht hat als das etwas warme Bromäthyl und in Folge dessen zu Boden sinkt. Man braucht etwa das gleiche Gewicht Schwefelsäure.

Das von der Schwefelsäure mittelst Scheidetrichter getrennte Bromäthyl erweist sich jetzt als völlig frei von Aethyläther. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 1,476, während es vor der Be-

handlung mit Schwefelsäure nur 1,375 bis 1,380 betrug.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Abscheidung von Aethyläther aus dem aus Bromsalzen und Aethylschwefelsäure oder in anderer Weise erhaltenen Bromäthyl dadurch, dass man das Bromäthyl allmählich unter Schütteln mit etwa dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure von etwa 66° B. behandelt, welche den Aether in Lösung nimmt, das Bromäthyl aber unverändert lässt.

Das Verfahren ist schon längst bekannt und technisch angewendet.

No. 55007. Kl. 12. CHEMISCHE FABRIK BETTENHAUSEN, MARQUART & SCHULZ, in BETTENHAUSEN bei CASSEL.

Verfahren zur Darstellung von alkylsulfonsauren Salzen.

Vom 11. März 1890 ab.

Ausgelegt d. 3. Juli 1890. — Ertheilt d. 26. November 1890.

Die Bereitung der Alkylsulfonsäuren und deren Salze war bisher nur auf mühsame und kostspielige Weise möglich, und zwar entweder durch Oxydation der Alkylmercaptane, Disulfide und Rhodanide oder durch Einwirkung der Jodalkyle auf die Sulfite der Alkalien.

Nach Versuchen der Erfinder gelingt die Darstellung der alkylsulfonsauren Salze mit grösster Leichtigkeit, wenn man die alkylschwefelsauren Salze auf die Sulfite der Alkalien, Erdalkalien und Schwermetalle einwirken lässt.

Zur Erläuterung des Verfahrens dienen die folgenden Beispiele:

200 Theile methylschwefelsaures Natrium werden mit 300 Theilen Natriumsulfit und 450 Theilen Wasser während 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und alsdann erkalten gelassen, wobei sich der grösste Theil des gebildeten Glaubersalzes ausscheidet; die hiervon getrennte Lauge wird zur Trockne verdampft und durch Extraction mit Alkohol das methylsulfonsaure Natron gewonnen.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}SO_4 + Na_2SO_3 = \left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}SO_3 + Na_2SO_4.$$

300 Theile äthylschwefelsaures Natrium werden mit 750 Theilen Natriumsulfit und 750 Theilen Wasser 4 Stunden auf 110 bis 120° C. erhitzt; die weitere Behandlung geschieht wie vorstehend.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}SO_4 + Na_2SO_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}SO_3 + Na_2SO_4.$$

400 g amylschwefelsaures Natrium werden mit 800 g Natriumsulfit und 1200 g Wasser 4—5 Stunden auf 120—130° C. erhitzt; die weitere Behandlung geschieht wie vorstehend.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}SO_4 + Na_2SO_3 = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}SO_3 + Na_2SO_4.$$

Der Hauptvortheil des neuen Verfahrens besteht in dem Ersatz der theuren Jodalkyle durch alkylschwefelsaure Salze, da eine fabrikmässige Darstellung der Sulfonsäuren durch Oxydation der Mercaptane ja überhaupt nicht in Betracht kommen kann.

Die alkylsulfonsauren Salze sollen in der Pharmacie Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von alkylsulfonsauren Salzen durch Einwirkung alkylschwefelsaurer Salze auf die Sulfite der Alkalien, Erdalkalien und Schwermetalle.

No. 55176. Kl. 12. AUGUSTE TRILLAT in PONT à BEAUVOISIN.

(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd.

Vom 1. December 1889 ab.

Ausgelegt d. 6. März 1890. — Ertheilt d. 17. December 1890.

Das Verfahren besteht wesentlich in der Zerstäubung von Methylalkohol und Leitung desselben auf einen porösen Körper in Gegenwart von Luft.

Die Herstellung zerfällt in 2 Theile:

1. die Zerstäubung,
2. die Oxydation.

Als Rohstoff kann man sowohl rohen wie rectificirten Methylalkohol, absoluten und wässerigen verwenden.

Man bringt von diesem in einen etwa 100 l fassenden Kupferkessel A und heizt mit Hülfe eines doppelten Bodens a durch Dampf. An seinem oberen Ende trägt der Kessel ein Entbindungsrohr B, welches sich in einem rechten Winkel umbiegt und in eine feine Spitze oder Brause C ausläuft. Der verdampfende Alkohol entweicht in Gestalt einer Dampfwolke. Das Ende des Entweichungsrohres taucht etwa 1 cm tief in eine einseitig offene, weitere Kupferröhre D ein, das andere Ende y der Röhre D steht mit dem Recipienten in Verbindung, in welchem sich der Formaldehyd sammeln soll. In der Mitte dieses Rohres, welches etwa 10 cm Durchmesser und 1 m Länge hat und horizontal liegt, befindet sich eine Ausbauchung E, welche zum Theil mit einem porösen Stoff angefüllt ist, wie Holzkohle, Retortenkohle, Koks, Ziegelmehl u. s. w.

Das horizontale Rohr kann direct erhitzt werden, bis die poröse Masse zu einer hell- oder dunkelrothen Hitze, je nach Art des verwendeten Stoffes, gekommen ist, dann wird der Recipient mit einem Wassertrommelgebläse in Verbindung gesetzt.

Der Arbeitsgang ist folgender:

Man bringt den Alkohol zum Kochen, die Dämpfe zerstäuben sich beim Austritt aus den Oeffnungen des Rohres und treffen die heisse poröse Masse. Da genügend Luft da ist, findet dabei die Oxydation zu Formaldehyd statt; dieser wird in den Recipienten gesaugt, dessen Saugapparat auch den Eintritt der Luft in das offene Kupferrohr bei x bewirkt.

Man kann den Formaldehyd auf diese Weise entweder in Lösung oder in einer Verbindung erhalten. Im ersten Falle muss man ihn in Wasser oder Alkohol leiten, im zweiten lässt man ihn durch einen Stoff streichen, welcher mit ihm Additions- oder Condensationsproducte bildet. Im ersten Falle wird man den Aldehyd in einer für Laboratorien brauchbaren Form erhalten; im anderen kann er bei der Farbindustrie Verwendung finden, denn er geht ja mit dem Benzol und seinen Homologen, mit Phenolen und aromatischen Aminen Verbindungen ein.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd, darin bestehend, dass man Methylalkoholdampf, welcher nicht mit Luft gemischt ist, durch feine Oeffnungen in ein weites, kupfernes, offenes Rohr und auf erhitzten Koks oder Ziegelstücke derart leitet, dass er in dem Kupferrohr mit Luft sich vermischt.

Fr. P. 199919.

Das Verfahren zur Gewinnung von Formaldehyd, welcher schon gegenwärtig zu Farbstoffbildungen vielfach angewandt wird (vergl. S. 18), basirt auf der Beobachtung von Loew (J. pr. Chem. 33, S. 321). Für die technische Fabrikation muss der Apparat wesentlich modificirt werden.

No. 47600. Kl. 12. Dr. TH. CURTIUS in ERLANGEN.

Verfahren zur Darstellung von Hydrazinverbindungen.

Vom 7. August 1888 ab.

Ausgelegt d. 7. Januar 1889. — Ertheilt d. 1. Mai 1889.

Vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung von Salzen des Diamids (Hydrazins), welche für die Medicin und Photographie practische Verwendung zu finden bestimmt sind.

Das den Gegenstand derselben bildende Verfahren beruht im Wesentlichen in der Anwendung von Triazoessigsäure, welche man aus Diazoessigestern vermittelst Aetzalkalien gewonnen hat.

Erhitzt man nämlich Diazoessigäther mit concentrirter Alkalilauge, so erhält man nach folgender Gleichung, in welcher das Alkalimetall mit Me^{I} bezeichnet ist:

$$3\,CHN_2\,CO_2\,C_2\,H_5 + 3\,Me^{I}\,HO$$

Diazoessigäther

$$= C_3\,H_3\,N_6\begin{cases}CO_2\,Me^{I}\\CO_2\,Me^{I}\\CO_2\,Me^{I}\end{cases} + 3\,C_2\,H_5\,OH$$

Triazoessigsaures Alkali,

triazoessigsaures Alkali, aus welchem man mit Hülfe einer Säure die Triazoessigsäure freimacht.

Wird dieselbe mit einer concentrirten Säure gekocht, so entsteht nach folgender Gleichung, in welcher die Säure mit $R^{II}\,H_2$ bezeichnet ist:

$$C_3\,H_3\,N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + 3\,R^{II}\,H_2 + 6\,H_2\,O$$

$$= 3\,N_2\,H_4\,R^{II}\,H_2 + 3\,H\,COOH + 3\,CO_2$$

Hydrazinsalz.

Hydrazinsalz, welches, falls es schwer löslich ist wie das Hydrazinsulfat, sich beim Erkalten zu einem bedeutenden Theil rein ausscheiden wird, während der übrige Theil in Lösung bleibt. War das Hydrazinsalz leicht löslich, wie z. B. salzsaures Hydrazin, so bleibt die ganze Menge in der Lauge.

Schüttelt man eine Hydrazinsalzlösung mit einem aromatischen Aldehyd (als Bittermandelöl, Salicylaldehyd, Nitrobenzaldehyde, Zimmtaldehyd), so scheidet sich nach folgender Gleichung, für welche Bittermandelöl als Beispiel genommen ist:

$$N_2\,H_4\,R^{II}\,H_2 + 2\,C_6\,H_5\,CHO$$

Hydrazinsalz

$$= N_2\,(CH\,C_6\,H_5)_2 + 2\,H_2\,O + R^{II}\,H_2$$

Benzalazin
(Benzylidenhydrazin),

eine Aldehydhydrazinverbindung aus, welche durch Kochen mit einer Säure wieder in reines Hydrazinsalz und Aldehyd sich umsetzt, welcher letztere wieder Verwendung finden kann.

Demgemäss kann man das vorliegende Verfahren folgendermassen ausführen, wenn man als Alkali Aetznatron, als Säure Schwefelsäure und als Aldehyd Bittermandelöl benutzt, welche drei selbstverständlich durch die entsprechenden Mengen anderer Alkalien, bezw. Säuren, bezw. aromatischer Aldehyde, wie schon angegeben, ersetzt werden können, wobei zu bemerken ist, dass bei Anwendung solcher Säuren, welche leicht lösliche Hydrazinsalze bilden, wie die Salzsäure, die Gesammtmasse des Hydrazinsalzes erst durch die Aldehydbehandlung gewonnen wird.

Zu 4 kg auf 100° erhitzte concentrirte Natronlauge (2 Theile Aetznatron und 3 Theile Wasser) lässt man 1 kg Diazoessigäther $CHN_2\,CO_2\,C_2\,H_5$ unter beständigem Umrühren allmählich zufliessen und digerirt die gelbe, breiige Masse so lange, bis der Geruch nach Diazoessigäther verschwunden ist.

Nach der Gleichung:

$$3\,CHN_2\,CO_2\,C_2\,H_5 + 3\,Na\,OH$$

Diazoessigäther

$$= C_3\,H_3\,N_6\begin{cases}CO_2\,Na\\CO_2\,Na\\CO_2\,Na\end{cases} + 3\,C_2\,H_5\,OH$$

Triazoessigsaures Natron,

entsteht triazoessigsaures Natron.

Man versetzt mit 15 kg 90 proc. Alkohol, rührt das abgesaugte und mit Alkohol ausgewaschene, lufttrockene Salz (Ausbeute etwa $1^1/_4$ kg) mit $4^1/_2$ kg verdünnter Schwefelsäure (2 Theile Wasser und 1 Theil Schwefelsäure) an und filtrirt nach zwölf-

ständigem Stehen die ausgeschiedene Triazoessigsäure

$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

(Schmelzpunkt 151°) ab. 1 kg Triazoessigsäure wird mit 8 l Wasser und 1 kg concentrirter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, bis unter Entfärbung der Lösung die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten scheidet sich das nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Triazoessigsäure}}{C_3N_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}} + 3SO_4H_2 + 6H_2O$$

$$= \underset{\text{Hydrazinsulfat}}{3N_2H_4SO_4H_2} + 3HCOOH + 3CO_2$$

in berechneter Menge gebildete schwer lösliche Hydrazinsulfat in reinem Zustande aus.

Um aus den sauren, beliebig verdünnten und selbst stark verunreinigten Mutterlaugen alles Hydrazin zu gewinnen, werden dieselben so lange mit Bittermandelöl geschüttelt, als noch nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hydrazinsulfat}}{N_2H_4SO_4H_2} + 2C_6H_5COH$$

$$= \underset{\text{Benzalazin (Benzylidenhydrazin)}}{N_2(CHC_6H_5)_2} + 2H_2O + SO_4H_2$$

eine Ausscheidung von in Wasser und Säuren ganz unlöslichem Benzalazin (Benzylidenhydrazin $N_2(CHC_6H_5)_2$ — Schmelzpunkt 93° —) entsteht. Letzteres wird abfiltrirt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (bezw. Salzsäure etc.) in Hydrazinsulfat (bezw. Hydrazinchlorid etc.) und Bittermandelöl zurückverwandelt.

$$N_2(CHC_6H_5)_2 + 2H_2O + SO_4H_2$$
$$= N_2H_4SO_4H_2 + 2C_6H_5CHO.$$

Patent-Ansprüche:

1. Herstellung von Salzen des Diamids (Hydrazins) aus Diazoessigestern durch Ueberführung der letzteren mittelst Aetzalkalis in triazoessigsaure Salze und Triazoessigsäure und Zersetzung der letzteren mittelst einer Säure.
2. Behandlung der bei dem durch Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahren erhaltenen Hydrazinsalzlösungen, sowie von Hydrazinsalzlösungen überhaupt mit aromatischen Aldehyden, zu dem Zwecke, durch Abscheidung von Hydrazinaldehydverbindungen und darauf folgende Zersetzung dieser abgeschiedenen Verbindungen mittelst Säuren unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des angewendeten Aldehyds reines Hydrazinsalz zu erhalten.

No. 47599. Kl. 12. Dr. ALBERT BAUR in GISPERSLEBEN.

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus.

Vom 8. Juli 1888 ab.

Zweck gegenwärtiger Erfindung ist der Ersatz bezw. die Verbilligung des Moschus.

Toluol wird mit den Halogenverbindungen des Butans gemischt und am Rückflusskühler unter Zusatz von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid gekocht. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt, die zwischen 170—200° C. übergehende Fraction aufgefangen und mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt. Das erhaltene Product wird nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält gelblich weisse, stark nach Moschus riechende Krystalle, welche, in Alkohol gelöst und mit einer Spur Ammoniak oder Ammoniumcarbonat versetzt, eine der Moschustinktur höchst ähnliche Flüssigkeit liefern.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus, darin bestehend, dass Toluol mit Butylchlorid-, bromid-, oder jodid und Aluminiumchlorid erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und mit Dampf destillirt wird, die bei 170—200° siedende

Fraction mit rauchender Salpeter- und Schwefelsäure behandelt und das aus Alkohol umkrystallisirte Product mit etwas Ammoniak oder Ammoniumcarbonat versetzt wird.

Fr. P. 195360, vergl. Fr. P. 194833. E. Schnaufer und H. Hupfeld, künstlicher Moschus aus Xylol nach einem ganz ähnlichen Verfahren dargestellt. Vergl. Chem. Ztg. 1890, S. 1093.

No. 46205. Kl. 78. Dr. P. SEIDLER in BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Diazosulfosäuren enthaltenden Spreng- bezw. Schiessmitteln.

Vom 24. April 1888 ab.

Unter Diazosulfosäuren sollen diejenigen Körper verstanden werden, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfosäuren von Amido- bezw. Amidoazoverbindungen entstehen. Sie sind dadurch charakterisirt, dass sie die Gruppe

$$\begin{matrix} -N=N \\ -SO_3 \end{matrix} \Big>$$

enthalten, erscheinen daher als Anhydride. In trockenem Zustande lassen sie sich unverändert aufbewahren und zeichnen sich andern Diazokörpern gegenüber durch verhältnissmässig grosse Beständigkeit aus. Durch Schlag sind sie zum Theil nur schwierig, zum Theil gar nicht zur Explosion zu bringen, Temperaturen bis ca. 80° ertragen sie, wenn völlig trocken, ohne Veränderung. Mit stark erhitzten bezw. glühenden Körpern in Berührung gebracht, zersetzen sich die Diazosulfosäuren. Die Zersetzung pflanzt sich von der Berührungsstelle aus meist durch die ganze Masse fort und erfolgt unter starker Aufblähung, Entwicklung von Gasen und Hinterlassung einer voluminösen Kohle, wobei eine Feuererscheinung jedoch nicht stattfindet. Vermöge dieser letzteren Eigenschaft sind die Diazosulfosäuren geeignet, in Steinkohlenbergwerken und überall da als Sprengmittel verwendet zu werden, wo die Gefahr einer Entzündung von Schlagwettern oder von Kohlenstaub durch Sprengschüsse zu befürchten ist.

Die in Betracht kommenden Diazosulfosäuren sind die folgenden:

die Diazobenzol-
„ Diazotoluol-
„ Diazoxylol-
„ Diazocumol-
„ Diazonaphtalin-
„ Diazoazobenzol-
„ Diazoazotoluol-
„ Diazoazoxylol-
„ Diazoazocumol-
„ Diazoazonaphtalin-
„ Diazobenzolazotoluol-
„ Diazobenzolazoxylol-
„ Diazobenzolazocumol-
„ Diazobenzolazonaphtalin-
„ Diazotoluolazobenzol-
„ Diazotoluolazoxylol-
„ Diazotoluolazocumol-
„ Diazotoluolazonaphtalin-
„ Diazoxylolazobenzol-
„ Diazoxylolazotoluol-
„ Diazoxylolazocumol-
„ Diazoxylolazonaphtalin-
„ Diazocumolazobenzol-
„ Diazocumolazotoluol-
„ Diazocumolazoxylol-
„ Diazocumolazonaphtalin-
„ Diazonaphtalinazobenzol-
„ Diazonaphtalinazotoluol-
„ Diazonaphtalinazoxylol-
„ Diazonaphtalinazocumol-

} mono- und -disulfosäuren,

„ Tetrazodiphenyldi-, -tri- und -tetrasulfosäuren,
„ Tetrazoditolyldi-, -tri- und -tetrasulfosäuren,
„ Tetrazostilbendisulfosäuren.

Mischt man die eben genannten Diazosulfosäuren mit Sauerstoff abgebenden

Körpern, wie Nitraten, Chloraten oder Permanganaten, so resultiren Substanzen, welche als Sprengmittel anwendbar sind, sich vermöge besonderer Eigenschaften aber hauptsächlich als Schiessmittel eignen. Derartige Spreng- bezw. Schiessmittel stellt man beispielsweise dar durch inniges Mischen von 3 Gewichtstheilen Kaliumnitrat mit 1 Gewichtstheil Diazobenzolmonosulfosäure, ferner auch von 4 Gewichtstheilen Kaliumnitrat mit 1 Gewichtstheil Diazonaphtalinmonosulfosäure (aus sogenannten Naphthionsäure) oder mit 1 Gewichtstheil Diazoazobenzolmonosulfosäure. Es lassen sich so eine grosse Anzahl solcher Gemische herstellen, welche in ihren Eigenschaften je nach der Art und dem Mischungsverhältniss ihrer Bestandtheile erhebliche Verschiedenheiten zeigen.

Im Weiteren lassen die genannten Diazosulfosäuren sich auch als Zusätze zu bereits bekannten Sprengmitteln verwenden, welche, wie z. B. Dynamit oder Nitroglycerin, dadurch in ihren Eigenschaften erheblich modificirt werden.

Patent-Ansprüche:

1. Die Verwendung von nachstehend genannten Diazosulfosäuren als Sprengmittel:

die Diazobenzol-
„ Diazotoluol-
„ Diazoxylol-
„ Diazocumol-
„ Diazonaphtalin-
„ Diazoazobenzol-
„ Diazoazotoluol-
„ Diazoazoxylol-
„ Diazoazocumol-
„ Diazoazonaphtalin-
„ Diazobenzolazotoluol-
„ Diazobenzolazoxylol-
„ Diazobenzolazocumol-
„ Diazobenzolazonaphtalin-
„ Diazotoluolazobenzol-
„ Diazotoluolazoxylol-
„ Diazotoluolazocumol-
„ Diazotoluolazonaphtalin-
„ Diazoxylolazobenzol-
„ Diazoxylolazotoluol-
„ Diazoxylolazocumol-
} mono- und -disulfosäure,

die Diazoxylolazonaphtalin-
„ Diazocumolazobenzol-
„ Diazocumolazotoluol-
„ Diazocumolazoxylol-
„ Diazocumolazonaphtalin-
„ Diazonaphtalinazobenzol-
„ Diazonaphtalinazotoluol-
„ Diazonaphtalinazoxylol-
„ Diazonaphtalinazocumol-
} mono- und -disulfosäuren,

„ Tetrazodiphenyldi-, -tri- und -tetrasulfosäuren,
„ Tetrazoditolyldi-, -tri- und -tetrasulfosäuren,
„ Tetrazostilbendisulfosäuren.

2. Die Herstellung von Spreng- bezw. Schiessmitteln, bestehend aus Gemischen der in 1. genannten Diazosulfosäuren mit Sauerstoff abgebenden Körpern wie Nitraten, Chloraten, Chromaten und Permanganaten.
3. Die Anwendung der unter 1. genannten Diazosulfosäuren als Zusätze zu bereits bekannten Sprengmitteln.

Trockene Diazoverbindungen zersetzen sich bei der richtig eingeleiteten Explosion allerdings durch die ganze Masse hindurch innerhalb eines so kleinen Zeitabschnittes und entwickeln hierbei so grosse Gasmengen, dass sie von diesem Gesichtspunkt aus den Anforderungen, welche man an Sprengstoff stellt, im Allgemeinen genügen. Dagegen ermangeln sie mit wenigen Ausnahmen der erforderlichen Stabilität.

Mischt man Diazokörper, um sie gegen Stoss etc. weniger empfindlich zu machen, mit an sich nicht explosiven Stoffen, wie z. B. mit dem in der Patentschrift vorgeschlagenen Salpeter, so tritt naturgemäss eine sehr erhebliche Herabsetzung ihres Wirkungswerthes ein, weil die bei der Explosion vor sich gehende Umsetzung in einem Gemenge sich nicht so rasch fortpflanzen kann, wie in der einheitlichen Substanz und ausserdem ein entsprechend geringes Gasvolum durch die Gewichtseinheit gebildet wird. Dass die vorgeschlagenen Mischungen sich speciell als „Schiessmittel" keinen Platz in der modernen Technik erobern können, ist abgesehen von dem Nachtheil eines unverbrennlichen Rückstandes schon durch die Möglichkeit ihrer „Entmischung" beim Tranport oder Lagern bedingt.

No. 53455. Kl. 57. Dr. ADOLF FEER in LÖRRACH.

Verfahren zur Erzeugung von farbigen photographischen Bildern.

Vom 5. December 1889.

Die vorliegende Erfindung beruht darauf, dass, wie der Erfinder entdeckt haben will, diazosulfosaure Salze ($R - N = N - SO_3 Na$) mit Phenolalkali und salzsauren oder freien aromatischen Aminen unter dem Einfluss von Sonnen- oder elektrischem Licht ganz allgemein unter Bildung des betreffenden Azofarbstoffs reagiren.

Zur Ausführung dieses Verfahrens imprägnirt der Erfinder Papier oder Gewebe mit einer verdünnten molecularen Mischung eines diazosulfosauren Salzes (z. B. des Anilins, des Amidoazobenzols, des Benzidins und ihrer Homologen) und Phenolalkalis (z. B. Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol) oder salzsauren oder freien Amins (Anilin, Naphtylamin, Phenylendiamin und Homologe). Hierauf trocknet er das Papier bezw. Gewebe im Dunkeln und setzt dasselbe dann, vom Negativ bedeckt, ca. 5 Minuten lang dem Sonnenlicht oder dem elektrischen Licht aus. Dadurch bildet sich an den belichteten Stellen der unlösliche Azofarbstoff, während an den durch die dunkeln Partien des Negativs geschützten Stellen die Präparation in ihrem ursprünglichen Zustande der Farblosigkeit und Löslichkeit verbleibt. Hiermit ist das Bild entwickelt. Nach der Exposition wird mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure gewaschen, wodurch die an den unter dem Negativ unbelichtet gewesenen Stellen unveränderte Präparation durch Lösung entfernt wird. Hiermit ist das Bild fixirt und der Abzug nach dem Trocknen fertig.

Nachstehend seien einige Mischungen angeführt, mit denen das Papier oder Gewebe behandelt wird.

1. 25 g toluoldiazosulfosaures Natrium, 25 g β-Naphtol, 8 g Aetznatron, 1000 g Wasser.
2. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron, 20 g m-Phenylendiamin, 1000 g Wasser.
3. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natrium, 21 g Resorcin, 16 g Aetznatron, 1000 g Wasser.

Folgende Beispiele erläutern die Anwendung des ditolyltetrazosulfosauren Natrons, gemischt mit Resorcin und α-Naphtol bezw. mit α-Naphtol und Phenylendiaminen.

Darstellung der Lösungen.

I. 30 g ditolyltetrazosulfosaures Natron, 20 g Resorcin, 25 g festes kaustisches Natron, alles fein pulverisirt, werden unter gelindem Erwärmen in 1 l Wasser gelöst.

II. 30 g ditolyltetrazosulfosaures Natron, 25 g α-Naphtol, 7 g kaustisches Natron werden in 1 l Wasser gelöst.

III. 30 g ditolyltetrazosulfosaures Natron, 20 g Phenylendiamin werden in 1 l Wasser gelöst.

Für die Imprägnirung können die Lösungen I. und II. oder die Lösungen II. und III. zu gleichen Theilen gemischt werden.

Das Papier wird mit der betreffenden Mischung imprägnirt im Dunkeln getrocknet, dann vom Negativ bedeckt, 10—15 Minuten dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Nach der Exposition wird mit sehr verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser gewaschen und dann das Bild getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung von farbigen photographischen Bildern auf Papier oder Gewebe, darin bestehend, dass das Papier oder Gewebe mit einer wässerigen oder alkoholischen Mischung aus einem diazosulfosauren Salz und einem Phenolalkali bezw. einem salzsauren oder freien Amin imprägnirt, im Dunkeln getrocknet, dann, vom Negativ bedeckt, dem Sonnenlicht oder elektrischen Licht ausgesetzt wird, wodurch allein an den vom Licht getroffenen Stellen ein unlöslicher Azofarbstoff gebildet, das Bild also entwickelt wird und schliesslich mit Wasser oder verdünnter Salzsäure die nicht vom Licht getroffene lösliche Präparation ausgewaschen wird, wodurch das Bild fixirt wird.

No. 56606. Kl. 57. A. G. GREEN in LOWER CLAPTON (MIDDLESEX ENGLAND), CHARLES FREDERICK CROSS und EDWARD JOHN BEVAN in LONDON.

Copirverfahren mit lichtempfindlichen Farbstoffen.

Vom 2. September 1890.

Die Diazoverbindungen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Thioamidbasen — welche letztere sich durch Erhitzen von p-Toluidin, m-Xylidin oder ψ-Cumidin mit Schwefel herstellen lassen — oder auf die Sulfosäuren dieser Thioamidbasen erhalten werden, können mit Aminen oder Phenolen derart vereinigt werden, dass verschiedenartig gefärbte Stoffe hervorgebracht werden. Es hat sich indessen herausgestellt, dass durch die Einwirkung des Lichts auf diese Diazoverbindungen dieselben eine Zersetzung erfahren, durch welche dieselben ihre Eigenschaft verlieren, solche Färbungen durch Verbindung mit Aminen oder Phenolen hervorzubringen.

Dieser Umstand wird dazu benutzt, Zeichnungen auf Papier, Gelatinehäutchen, Geweben oder anderen geeigneten Stoffen mittelst eines Kopirverfahrens herzustellen, welches in der folgenden Weise ausgeübt wird.

Die zu behandelnden Stoffe werden auf zwei verschiedene Arten durch die Diazoverbindungen empfindlich gemacht.

Der ersteren Methode gemäss wird der zu behandelnde Stoff mit der Thioamidverbindung imprägnirt oder gefärbt, und dann wird die letztere auf dieser Grundlage durch Behandeln mit salpetriger Säure diazotirt. Einer anderen Methode gemäss wird der Stoff unmittelbar mit der fertigen Diazoverbindung imprägnirt.

Der in dieser Weise empfindlich gemachte Stoff wird der Einwirkung des Lichts ausgesetzt wie dies bei dem gewöhnlichen photographischen Kopirverfahren stattfindet. Nachdem die Exponirung genügend lange gedauert hat wird die Zeichnung durch Eintauchen in ein Bad aus einem Phenol oder Amin oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren entwickelt, wobei dieses Bad vortheilhaft bei Benutzung von Phenolen alkalisch gemacht oder bei Benutzung von Aminen angesäuert wird.

Als Beispiel für das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren möge die Thioamidverbindung, welche im Handel unter der Bezeichnung Primulin bekannt (und in dem Journal of the Society of Chemical Industry 1888 S. 179 und in dem Journal of Chemical Society 1889 S. 227 beschrieben) ist, dienen, welche Verbindung für den vorliegenden Zweck sich ganz besonders eignet.

Um eine Zeichnung auf einem Gewebe wie Calico, Leinwand oder Seide hervorzubringen, wird der Stoff mit Primulin in ein alkalisches, saures oder neutrales Bad, je nach der Beschaffenheit des Stoffes, und nachdem derselbe gewaschen ist, einige Minuten lang in ein Bad aus salpetriger Säure getaucht, wobei das letztere durch Auflösen von salpetrigsaurem Natron in Wasser und Zusetzen von Schwefelsäure hergestellt ist, welch letztere so lange zugesetzt wird bis die Lösung stark sauer ist. Der in dieser Weise behandelte Stoff wird gewaschen und entweder nass oder trocken, unter Innehaltung der gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln, der Einwirkung des Lichts in der einen oder andern Weise, wie oben angegeben, zur Herstellung von Zeichnungen auf photographischem Wege benutzt. Nachdem die Exponirung genügend lange gewährt hat, wird der Stoff in die alkalische bezw. saure Lösung eines geeigneten Phenols oder Amins, wie z. B. des β-Naphtols oder α-Naphtylamins, getaucht, welche als entwickelndes oder fixirendes Agens dient. In dieser Weise wird eine Zeichnung mit haltbaren Farben hergestellt, deren Ton von der besonderen Beschaffenheit des Amins, Phenols oder deren Verbindungen abhängt, welche als entwickelndes Agens benutzt worden sind. In dieser Weise kann man also verschiedene Wirkungen auf gewebten Stoffen, auf Holz, auf Papier, Xylonit etc. hervorbringen, welche Stoffe für Decorationszwecke verwendbar sind. Um unter Benutzung eines empfindlichen Gelatinehäutchens auf Glas durchscheinende Zeichnungen hervorzubringen,

kann man in der folgenden Weise verfahren:

Man löst 100 Theile Gelatine in Wasser auf und in derselben Lösung 1—10 Theile Primulin je nach der Sättigung der Farben, in welchen man die Zeichnung herstellen will. Das Glas wird demgemäss mit einem Ueberzug der warmen Lösung versehen, und sobald das Häutchen sich gebildet hat, wird dasselbe durch Behandlung mit einer Chromalaunlösung gehärtet. Das Diazotiren, Waschen, Exponiren und Entwickeln wird ebenso ausgeführt wie oben mit Bezug auf gewebte Stoffe beschrieben.

Die Sulfosäuren, welche für den beabsichtigten Zweck sich eignen sind die folgenden:

1. Dehydrothiotoluidin, -xylidin, -cumidin.
2. Die Sulfosäuren des Dehydrothiotoluidins, -xylidins, -cumidins.
3. Die weiteren Condensationsproducte dieser Basen mit Schwefel, welche ebenfalls direct durch Erhitzen des p-Toluidins, m-Xylidins, oder Pseudocumidins mit Schwefel erhalten werden.
4. Die Sulfosäuren der oben erwähnten ferneren Condensationsproducte, nämlich Primulin und dessen höhere Homologen.

Die Amine oder Phenole welche zur Entwickelung benutzt werden können, sind α- oder β-Naphtol, α-Naphtylamin, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, Phenol, Kresol, Salicylsäure, Resorcin, Pyrogallol, Phenylendiamin, Toluylendiamin, Dioxynaphtalin oder andere Körper dieser Art, je nach der Farbe, die man hervorbringen will.

Die hervorgebrachten Farben können dadurch abgetönt oder verändert werden, dass man in den verschiedenen Stadien des Verfahrens metallische Salze, Beizmittel oder Farbstoffe verwendet.

Patent-Anspruch:

Kopirverfahren mit lichtempfindlichen Farbstoffen, darin bestehend, dass Papier, Gewebe, Gelatinehäutchen oder ein anderes geeignetes Material mit den durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Thioamidbasen oder auf die Sulfosäuren derselben entstandenen Diazoverbindungen getränkt, der Wirkung des Lichtes ausgesetzt und das auf diese Weise entstandene Bild durch Behandlung mit einem Amin, einem Phenol oder einem Derivat derselben entwickelt wird, wobei die Lichtempfindlichkeit des Papiers, Gewebes u. s. w. entweder durch directes Imprägniren mit den Diazoverbindungen herbeigeführt werden kann, oder aber dadurch, dass man zunächst eine Thioamidverbindung aufträgt und dieselbe durch nachheriges Behandeln mit salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt.

Veränderungen der Patentliste

während des Druckes bis 1. August 1891.

D. R. P.	Erloschen:	
53307. S. 9.	Mai 1891.	Dr. P. Riehm. Verfahren zur Abscheidung und Reindarstellung von Phenolen und Kresolen aus Kreosot.
52045. S. 173.	März 1891.	Dahl & Co. Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffs aus Blauholzextract und Nitrosodimethylanilin.
47375. S. 176.	Januar 1891.	Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus α-Azonaphtalin-m-amidophenol bezw. den Alkylderivaten desselben.
55059. S. 185.	März 1891.	Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe.
49969. S. 191.	Juni 1891.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe.
48053. S. 243.	Mai 1891.	Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer. Verfahren zur Trennung naphtalinsulfosaurer Salze.
52724. S. 255.	April 1891.	Ewer & Pick. Verfahren zur Darstellung einer Naphtosultonsulfosäure.
56328.	Mai 1891.	Dr. P. Seidler. Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure.
44248. S. 263. 44249. S. 264.	Mai 1891.	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.
43486. S. 466.	Juli 1891.	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel. Neuerung an dem durch Patent No. 42227 geschützten Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

P. A.	Ertheilt:	
H. 10265. S. 11.	D. R. P. 56003. 11. Februar 1891.	Dr. F. v. Heyden Nachf. Verfahren zur Reindarstellung von Guajacol und Kreosol.
F. 4809. S. 44.	55621. 14. Januar 1891.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.
F. 4454. S. 51.	57452. 20. Mai 1891.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.
F. 4640. S. 54.	55565. 14. Januar 1891.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan und seinen Homologen.
B. 9354. S. 56.	56908. 15. April 1891.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung von amidobenzylirten Basen.
F. 4927. S. 58.	55848. 28. Januar 1891.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethanbasen.
C. 3167. S. 83.	56293. 25. Februar 1891.	L. Cassella & Co. Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe aus Fluoresceïn.
F. 4520. S. 88.	57151. 29. April 1891.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe aus Benzil und Nitrobenzil.
H. 10039. S. 134.	55414. 31. December 1890.	Dr. F. v. Heyden Nachf. Verfahren zur Darstellung von Dioxynaphtalincarbonsäuren.
F. 4387. S. 162.	58345. 8. Juli 1891.	Farbwerke Griesheim (Wm. Noetzel Nachf. & Co.). Verfahren zur Darstellung safraninartiger Farbstoffe.
C. 3142. S. 164.	56722. 25. März 1891.	Cassella & Co. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Neublau.
F. 4712. S. 165.	57547. 27. Mai 1891.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung grauer basischer Farbstoffe durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl resp. Nitrosodiäthylanilin auf 1,5 Dioxynaphtalin und 1,2 Tetroxydinaphtyl.
K. 7524. S. 172.	57453. 20. Mai 1891.	Kern & Sandoz. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin.
S. 5196. S. 194.	57167. 29. April 1891.	Société des matiéres colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffs der Indulinreihe.

P. A.	Ertheilt:	
B. 10457. S. 252.	D. R. P. 57910. 17. Juni 1891.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtolmonosulfosäure.
B. 9554. S. 259.	57856. 10. Juni 1891.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Sulfamidsolfosäuren.
B. 9553. S. 260.	57388. 20. Mai 1891.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtosultonsulfosäure.
D. 4121. S. 274.	57014. 22. April 1891.	Dahl & Co. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α - Naphtylamindisulfosäure.
C. 2944. S. 337.	58306. 8. Juli 1891.	L. Cassella & Co. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazo- und Tetrozofarbstoffen.
B. 10485. S. 393.	57545. 27. Mai 1891.	Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung eines blauen substantiven Baumwollazofarbstoffs aus o-Dianisidin und α-Naphtolmonosulfosäure 1,3.
F. 4456. S. 475.	58069. 24. Juni 1891.	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffen aus Dioxyweinsäure.

P. A.	Versagt:	
L. 5842. S. 8.	Februar 1891.	Dr. M. Lange. Verfahren zur Gewinnung von p-Nitrotoluol neben o-Nitrotoluolsulfosäure aus Gemengen von o- und p-Nitrotoluol.
F. 4666. S. 166. F. 4711. S. 167.	Januar 1891. April 1901.	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Verfahren zur Darstellung grauer wasserlöslicher Farbstoffe durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl resp. -diäthylanilin auf Schaeffer'sche β-Naptholmonosulfosäure resp. auf Dioxynaphtalinmonosulfosäure G.
C. 3264. S. 156.	Mai 1891.	L. Cassella & Co. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren substituirter Thionine.
C. 3293. S. 164.	Mai 1891.	L. Cassella & Co. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren.

D. R. P.	Uebertragen auf:	
53614. S. 60.	Badische Anilin- und Sodafabrik.	Dr. A. Feer (J. R. Geigy & Co.). Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother basischer Farbstoffe.
54997. S. 88.	Badische Anilin- und Sodafabrik.	Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus der Gruppe des Bernsteinsäure-rhodamins.
48722. S. 98	Kalle & Co.	Dr. E. Fischer. Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzyl-chlorid.

Verzeichniss der Patentnummern.

(Die mit * versehenen Patente oder Patentanmeldungen sind erloschen oder versagt.)

Patentanmeldungen.

Alphabetisches Verzeichniss der Patentinhaber.

Sachregister.

20
25

